

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**

Facoltà di Scienze MM.FF.NN.
Facoltà di Ingegneria

**ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE**

Laboratori Nazionali di Legnaro

In collaborazione con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie per l’Industria”**

**MESSA A PUNTO E CARATTERIZZAZIONE DI
DEPOSITI DI ORO SU PELLAME**

Relatori: **Dott.ssa Monica Fabrizio**

Candidato: **Dott. Simone Battiston**

No Matr.: **886699-CM**

Anno Accademico 2005/06

INDICE

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE.....	3
1.2 Leghe preziose in oreficeria.....	4
CAPITOLO 2: DESCRIZIONE SPERIMENTALE	5
2.1 Introduzione alle tecniche di deposizione PVD.....	5
2.2 Tecnica utilizzata: DC MAGNETRON SPUTTERING	7
2.3 Il Profilometro meccanico	11
2.4 Microscopio a forza atomica (“Atomic Force Microscopy”).....	13
2.5 La Fluorescenza a raggi X (“X-Ray Fluorescence”)	18
2.6 Microscopio elettronico a scansione (SEM) ed analisi EDS	24
2.7 Problema dell’adesione.....	29
CAPITOLO 3: DEPOSIZIONE DI ORO E SUE LEGHE.....	33
3.1 Compiti ed analisi iniziali	33
3.2 Nuova tipologia di pelle	61
3.3 Curve di crescita.....	61
3.4 Pulizia e prove di adesione	63
3.5 Prove sperimentali presso ditta Laurum Spa	65
CAPITOLO 4: DEPOSIZIONE DI ARGENTO E SUE LEGHE	73
4.1 Introduzione	73
4.2 I Target	73
4.3 Curve di crescita.....	74
4.4 Prove di tarnishing	76
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI E PROSPETTIVE	85

MESSA A PUNTO E CARATTERIZZAZIONE DI DEPOSITI DI ORO SU PELLAME

Capitolo 1: introduzione

La ditta Laurum S.p.a., azienda orafa di Bassano del Grappa, ha introdotto nel mercato prodotto chiamato "Oro pelle" che ha suscitato particolare curiosità e interesse nel settore orafa. L'azienda, già titolare di un altro brevetto per "Oro filato" (il filo di base per la produzione di gioielli multifili), si è avvalsa dell'assistenza dell'Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) per la messa a punto del processo e per la certificazione di questo nuovo prodotto.



Figura 1: un prodotto in "Oro pelle".

La principale novità introdotta è stata di sfruttare la tecnica di deposizione fisica da fase vapore "Magnetron Sputtering" per ricoprire pelle e cuoio con film di metalli preziosi, ottenendo così un materiale di maggior impatto sul mercato (figure 1, 2, 3).



Figura 3: un gioiello in "Oro Pelle".

La messa a punto del processo industriale, al fine di ottenere un prodotto con caratteristiche ottimali, deve tener conto di numerosi fattori: un capo in pelle da indossare, infatti, è soggetto a sollecitazioni continue (flessione, trazione, sforzi di



Figura 2: un gioiello in "Oro Pelle".

taglio) e se il rivestimento non perfettamente aderente al substrato, quasi a costituire parte integrante del materiale, si arriva facilmente al suo distacco. Le problematiche da risolvere, quindi, sono numerose. La ricerca si è focalizzata principalmente sull'ottimizzazione dell'adesione del film al substrato e sulla stabilizzazione e riproducibilità del colore finale.

A causa degli accordi di riservatezza che intercorrono con il committente, alcune informazioni relative al design sperimentale ed ai materiali utilizzati non sono stati inseriti in questa tesi.

1.2 Leghe preziose in oreficeria¹

Le leghe usate in oreficeria vengono definite preziose perchè i componenti principali (in peso) sono metalli che la legge italiana definisce preziosi: oro, argento, platino e palladio.

Fin dall'antichità lo scopo principale dell'artigiano orafo è stato quello di ottenere leghe preziose caratterizzate da un "buon" compromesso tra l'aspetto estetico (colore) e le caratteristiche di lavorabilità (proprietà meccaniche). Recentemente, la produzione seriale e la necessità di ridurre i costi di produzione per competere con i paesi a basso costo di manodopera, come quelli del sud-est asiatico, hanno spinto il mondo orafo verso l'innovazione di processo e di prodotto.

I componenti delle leghe orafe sono principalmente oro, argento, rame a cui si aggiungono altri metalli in funzione del processo di lavorazione e del colore desiderato. La policromia è ottenuta essenzialmente dal mescolamento in varie proporzioni di oro e rame con gli altri metalli, il cui ruolo è quello di "diluire" il colore e di fungere da sbiancanti, ma leggere variazioni di colore si ottengono anche come conseguenza di diversi trattamenti termici e di lavorazioni meccaniche. Molti studi sono stati condotti per ottenere leghe lavorabili con colorazioni diverse dal consueto giallo, rosso e bianco e spesso il settore orafo si è avvalso di risultati ottenuti per l'elettronica e l'ortodonzia.

Generalmente nell'ambito dell'industria orafa le leghe vengono classificate in base al loro impiego in tre gruppi principali: leghe per lavorazioni plastiche, per getti e per saldatura. Inoltre, all'interno di ognuna di queste categorie, le leghe vengono ulteriormente suddivisi in leghe auree colorate e leghe di oro bianco.

Gli oggetti di lega preziosa devono essere punzonati: i due marchi così apposti, dati in concessione dallo stato al fabbricante, definiscono la quantità relativa in peso (titolo) espressa in millesimi del metallo prezioso che non può essere diversa da quanto stabilito dalla legge italiana. Tradizionalmente il titolo era espresso in carati (semi di carrubo); 24 carati (ct) corrispondevano all'attuale 999‰ (oro fino).

¹ Leghe auree e loro tecnologie di lavorazione, Enrica Ricci e Ruda Novakovic, manuale collana P.R.O.Art, Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Capitolo 2: descrizione sperimentale

2.1 Introduzione alle tecniche di deposizione PVD².

Le applicazioni dei processi di deposizione di film sottili per via fisica (PVD: “Physical Vapor Deposition”) sono molteplici. Pur essendo stati ideati oltre cento anni fa, i primi metodi di deposizione furono impiegati a livello commerciale non prima degli anni trenta, quando lo sviluppo della tecnologia, in particolare quella del medio e alto vuoto ($1\div 10^{-7}$ mbar) fu tale da poterli supportare adeguatamente a livello industriale. Le prime applicazioni furono la deposizione di ricoprimenti con funzionalità di tipo elettrico e ottico, successivamente, negli anni cinquanta, si iniziò a produrre film con funzionalità protettive e decorative, in particolare, metalli con scopo decorativo dei materiali per imballaggi.

Lo sviluppo più consistente si ebbe negli anni sessanta e settanta quando, con l’avvento dei dispositivi a semiconduttore, nacque la necessità di alternare strati sottili elettricamente conduttivi e strati sottili isolanti.

Negli anni ottanta, vennero prodotti con queste tecniche gli innovativi strati sottili di ossidi conduttori trasparenti, mentre negli anni novanta, fu la volta dei materiali duri, come ad esempio il nitruro di titanio, con funzione protettiva (antiusura) ed eventualmente decorativa.

Il primo metodo di deposizione PVD (ideato nel 1912) fu applicato su metalli bassofondenti. Il metallo, contenuto in un crogiolo riscaldato, viene portato allo stato vapore e poi ricondensato come un film sottile sulle pareti del reattore e quindi anche sul substrato.

Inizialmente, la diffusione della tecnica è stata ostacolata dalle difficoltà tecnologiche legate alla mancanza di materiali adatti al vuoto e alla temperatura necessari. Negli anni trenta, la necessità di depositare alluminio per la fabbricazione di specchi astronomici, fece riconsiderare e sviluppare tale tecnologia: tale metallo infatti non poteva essere depositato tramite altre tecniche più tradizionali (elettrodeposizione per esempio) su grandi superfici. Attualmente, l’evoluzione della tecnologia prevede sia l’impiego del riscaldamento per induzione, sia l’utilizzo di cannoni elettronici, che riscaldando il target localmente tramite un fascio collimato di elettroni, permettendo così anche la deposizione di metalli refrattari.

Un’altra importante tecnica di deposizione è la tecnica di vaporizzazione ad arco che, rispetto alle altre tecniche PVD, ha il grande vantaggio di vaporizzare il materiale allo stato ionico, che può essere quindi accelerato e pilotato tramite opportuni campi elettromagnetici e, inoltre,

² Donald M. Mattox: The foundations of vacuum coating technology, Noyes Publications, William Andrew Publishing.

è meno sensibile all'avvelenamento del materiale sorgente, ovvero alla formazione di composti sulla superficie del target che spesso sono di natura isolante e possono creare seri problemi al processo di deposizione.

La deposizione per sputtering è una delle tecniche PVD più diffuse per depositare film sottili su substrati di grande varietà e per molteplici applicazioni. Il processo consiste nell'estrazione di atomi e molecole, ionizzati oppure neutri, dal materiale sorgente (target). Ciò si ottiene applicando una tensione a un gas rarefatto (normalmente argo a pressione inferiore a 10^{-2} mbar): le cariche libere, già presenti in un qualunque gas, vengono accelerate dal campo elettrico e, se nel tragitto acquisiscono abbastanza energia cinetica, urtando contro gli atomi o le molecole del gas danno vita a ioni ed elettroni che a loro volta vengono accelerati dal campo dando origine a cascate di collisioni con il conseguente innesco del plasma.

La ionizzazione del gas che si ottiene (figura 4) è a bassa, infatti, il rapporto tra le concentrazioni di specie ionizzate e quelle neutre è infatti inferiore a 10^{-4} .



Figura 4: foto di un plasma.

Gli ioni di argo vengono poi accelerati dal campo elettrico, con energie di qualche centinaio di elettronvolt, verso il materiale da depositare (target) sul quale impattano. Quando l'aumento locale di temperatura supera circa quattro volte quella di sublimazione del materiale si hanno consistenti fenomeni di volatilizzazione del materiale (atomi neutri) che va a depositarsi sulle pareti della camera e quindi anche sul

substrato opportunamente posizionato.

La diffusione di tale processo di deposizione è dovuta alla flessibilità ed adattabilità della tecnica alle esigenze più diverse. La deposizione per sputtering è largamente utilizzata nel campo dei semiconduttori, nella produzione di dispositivi fotovoltaici, di sensori, di dispositivi ottici e optoelettronici, di rivestimenti decorativi.

Le tecniche di deposizione per sputtering sono molteplici: si va dalla più semplice chiamata "Dc Glow Discharge Sputtering", con cui però non è possibile depositare materiali isolanti (problema risolto nel "Rf Sputtering" che sfrutta corrente alternata con la frequenza delle onde radio) a tecniche molto più sofisticate e costose, come quelle che per il processo di sputtering, anziché un plasma o una scarica elettrica, utilizzano fasci collimati di ioni ("Ion

Beam Sputtering”) o elettronici (“Electronic Beam Sputtering”) ottenendo efficienze migliori di deposizione ed erosioni uniformi dei target.

Negli anni settanta vennero introdotti i dispositivi di confinamento di plasma, chiamati magnetron (da cui il nome della tecnica “Magnetron Sputtering”), che ottimizzarono il processo di erosione aumentando notevolmente le velocità di deposizione. Un’ulteriore innovazione della tecnica si ebbe dieci anni più tardi, negli anni ottanta, con l’introduzione di gas reattivi in camera (“Reactive Sputtering”), aprendo la strada, così, alla deposizione di composti come ossidi, nitruri e ossonitruri.

Gli svantaggi principali delle tecniche PVD, in particolar modo in ambito industriale, riguardano le difficoltà tecnologiche ed gli alti costi necessari per il vuoto e la conseguente pulizia in camera di deposizione.

2.2 Tecnica utilizzata: DC MAGNETRON SPUTTERING

Gli strumenti impiegati nelle deposizioni in laboratorio e a livello industriale rientrano nella categoria “Dc Magnetron Sputtering”.

Per rendere più semplice e meno dispendiosa la messa a punto dell’apparato di deposizione industriale, si è operato con uno strumento da laboratorio (riportato schematicamente ed in fotografia in figura 5) molto più piccolo, più economico e semplice da adoperare rispetto allo strumento industriale.

In particolare lo strumento è uno sputter-coater di dimensioni ridotte, molto simile ad accessori generalmente impiegati per la preparazione di campioni da osservare mediante SEM e/o TEM (ma anche più progredito, grazie alla possibilità di programmazione e parziale controllo): è dotato di una pompa turbomolecolare, e di un dispositivo elettronico per il raffreddamento dei target (Peltier). Lo strumento può essere impostato solamente in corrente (con un errore strumentale di 5 mA) e la pressione può essere variata manualmente al millesimo di millibar tramite una valvola a spillo.

Pur non essendoci relazione con la caratteristica pressione-corrente dell’apparato strumentale industriale, lavorare con lo sputter-coater in laboratorio è utile per verificare a spanne i cambiamenti, indotti dalla variazione di pressione e corrente, sulle proprietà di adesione e colore dei film depositati.

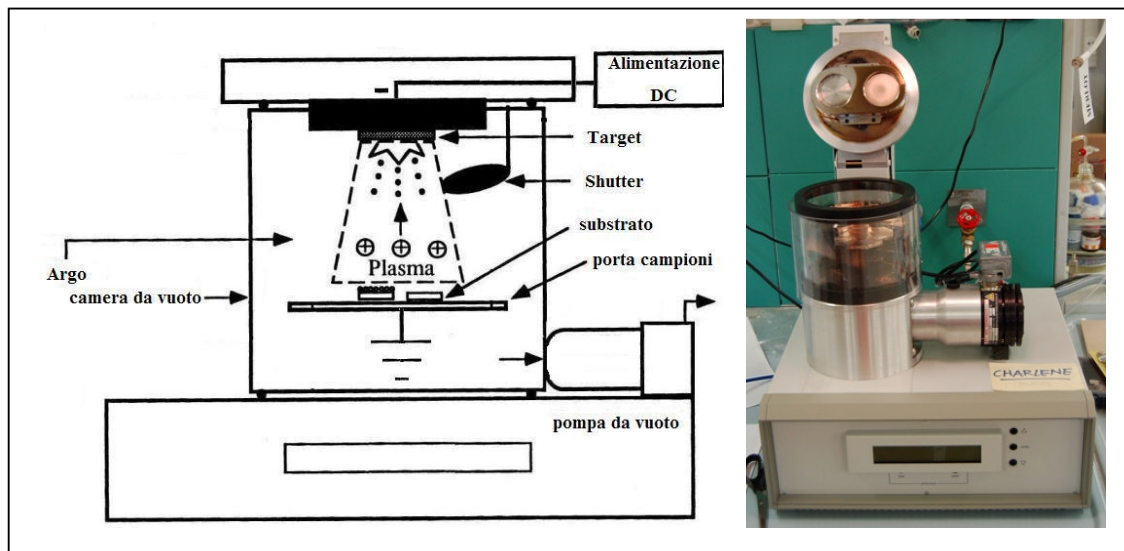


Figura 5: apparato strumentale di deposizione DC magnetron sputtering (sputter-coater) presente nei laboratori dell'IENI-CNR.

Il target del materiale che si vuol depositare, a forma di piatto del diametro di 57 mm, è connesso ad un alimentatore in corrente continua in grado di fornire una differenza di potenziale elettrico di diversi kilovolt. Il substrato, invece, è posto esattamente di fronte al target, dalla parte opposta della camera da vuoto, su di un porta campioni rotante, il cui movimento permette di ottenere un deposito uniforme in spessore.

Il processo di deposizione inizia con l'evacuazione della camera che viene portata ad una pressione circa 10^{-4} mbar per alcuni minuti (in realtà, è possibile prolungare tale fase anche per diverse ore). Di seguito, si avvia nella camera un flusso di gas argo, tale da portare una pressione variabile, a discrezione dell'operatore; quindi viene applicata una tensione negativa al target innescando un plasma in regime di scarica a bagliore, che viene confinato in un anello sopra la superficie del target grazie ad un magnete permanente posto dietro esso. Gli ioni argo vengono così accelerati in direzione del target e, impattando su di esso, ne provocano la vaporizzazione con la conseguente ricondensazione su tutta la camera esposta a tale flusso, compreso il substrato sul quale si deposita così il ricoprimento sottile. Con questa configurazione non è possibile depositare materiali isolanti, in quanto essi si polarizzerebbero provocando una vera e propria scarica elettrica tra anodo (substrato) e catodo (target).

Quando una tensione in continuo viene applicata al target, inizialmente c'è una crescita di densità di corrente limitata dal piccolo numero di cariche presenti (si veda figura 6).

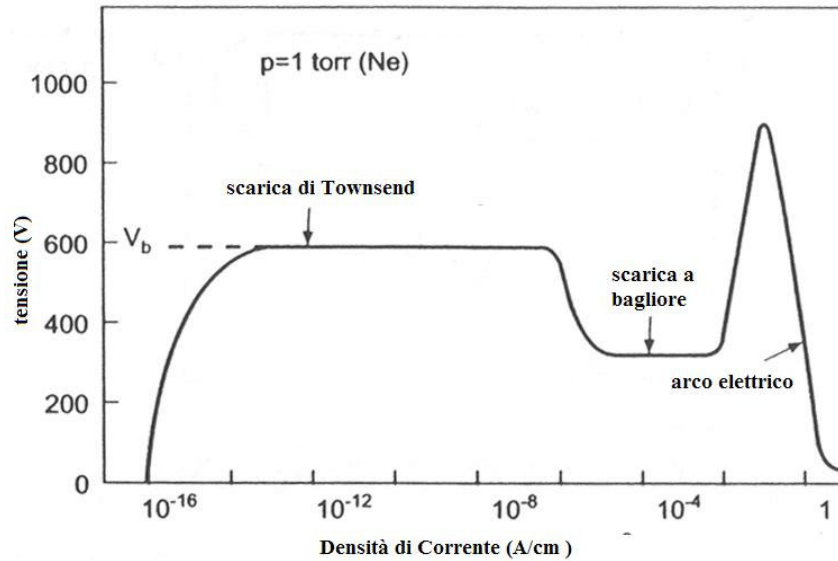


Figura 6³: caratteristica tensione –corrente di un apparecchio da sputtering in DC.

Man mano che la tensione applicata al target aumenta, vengono prodotte sempre più cariche all'interno del plasma e la tensione aumenta fino ad un valore costante a cui si ha la generazione di portatori di carica dovuta alle cascate di collisioni: siamo nella così detta scarica Townsend. Quando la tensione e la corrente rispettivamente calano ed aumentano bruscamente, si ha la scarica a bagliore caratterizzata da una forse luminescenza e da una alta conducibilità del plasma. Aumentando ancora con la corrente si ha la formazione di un vero e proprio arco elettrico tra anodo e catodo con grande caduta di tensione.

Scopo dell'utilizzo dello strumento utilizzato in laboratorio era la costruzione di curve che permettano una stima della velocità di deposizione a diverse condizioni sperimentali: questo consente di ottenere strati di spessore noto con un'incertezza valutabile a priori. La determinare lo spessore dei film è stata eseguita tramite il profilometro (paragrafo 2.3).

Un esempio è riportato in figura 7, dove viene riportata la curva di crescita relativa alla deposizione di argento sterling: il target, a forma di disco, è stato utilizzato su entrambe le facce: la prima, che era già stata utilizzata molte volte, riportava evidenti segni di erosione (old target), mentre la seconda (new target) si presentava liscia e lucida in quanto non era mai stata sottoposta a processo di sputtering.

³ David A Glocker, Sismat Shah, Handbook of thin film process technology, IOP Publishing Ltd, 1995.

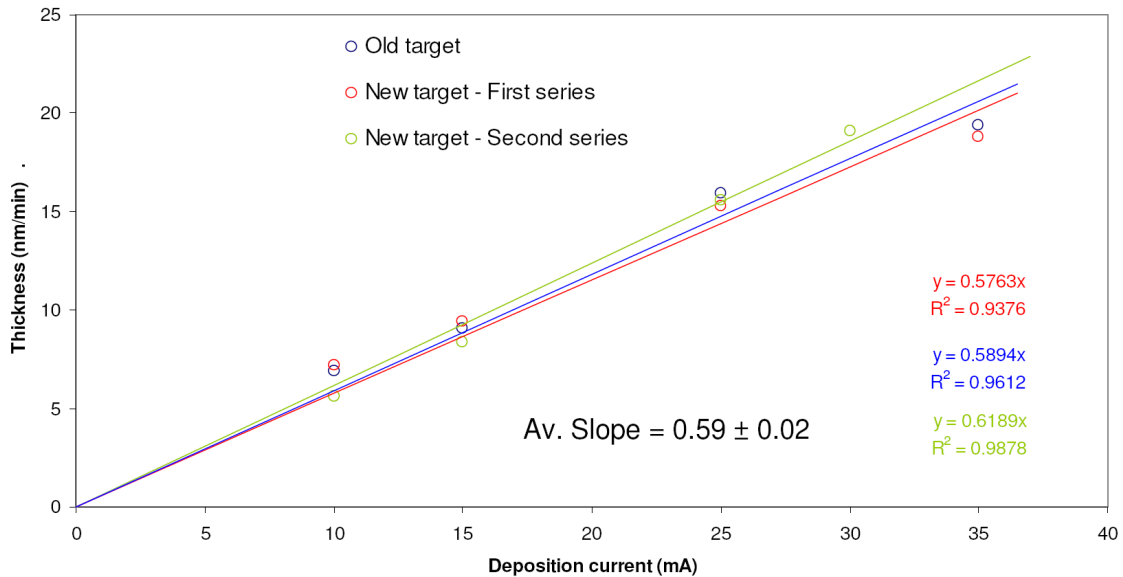


Figura 7: spessore in funzione della corrente per un target di argento sterling eroso sulla faccia già consumata (old target) e su quella mai usata (new target).

Secondo la letteratura, nel processo di sputtering implementato da campi magnetici (“Magnetron Sputtering”), un fattore critico per la deposizione di strati a spessore noto è dato dal grado di consumo localizzato del target, a sua volta dipendente dal metallo utilizzato e dalle condizioni sperimentali. L’esperienza sperimentale dimostra che la velocità di deposizione varia all’aumentare del consumo del catodo; questo fattore non è stato osservato e quantificato con il nostro strumento da laboratorio dove, come si può osservare in figura 7, lo spessore depositato (totale per unità di tempo) sembra non risentire del consumo del target: probabilmente il consumo nel nostro strumento è così limitato da non fornire effetti significativi (si consideri che i target normalmente utilizzati hanno lo spessore di circa 0.1 mm, mentre i target di uso industriale sono spessi 2-3 mm).

Per quanto riguarda lo strumento della ditta LAURUM S.p.a, i correnti accordi sulla riservatezza delle informazioni non consentono di diffonderne i dettagli tecnici: si tratta di un impianto “Dc Magnetron Sputtering” con due camere cilindriche in acciaio di altezza e diametro di circa mezzo metro, all’interno delle quali è possibile montare un tamburo cilindrico rotante sulla cui superficie esterna sono fissate (con nastro biadesivo) pezze di pelle con lati di mezzo metro. Il magnetron rettangolare è posto sulla parete laterale del cilindro.

2.3 Il Profilometro meccanico

Generalmente, lo strumento più utilizzato per visualizzare film sottili in sezione, e misurare i loro spessori, è il microscopio a scansione (SEM): è stata messa a punto una procedura di campionamento della deposizione che permette di sfruttare al massimo le potenzialità di un altro strumento, ovvero il profilometro. I vantaggi consistono nelle operazioni a pressione atmosferica, nell'utilizzo del campione tal quale per la misura, nella maggiore produttività.

Il profilometro è uno strumento che permette di misurare due parametri fondamentali per la caratterizzazione di un deposito: lo

spessore e la rugosità (figura 8). Le misure sono state condotte utilizzando un profilometro meccanico, il KLA-TENCOR P10 (figura 9). Caratteristici di tale strumento sono la piattaforma

mobile su cui poggia il campione e la sonda triangolare fissa, in diamante, con raggio di curvatura di $2.0 \mu\text{m}$. Il profilo del campione è seguito tramite un sensore a trasduttore capacitivo che registra il moto verticale della sonda. I parametri della scansione sono controllati tramite computer. Il P10 è dotato di software per la movimentazione lungo il piano xy della piattaforma; in questo modo, registrando più scansioni, si possono ottenere ricostruzioni tridimensionali della morfologia dei depositi.

La risoluzione lungo l'asse z , dipendente dalla meccanica del sistema e dalla rugosità del campione, può arrivare fino a 1 nm ; quella laterale, di circa $0.8 \mu\text{m}$, dipende dal raggio di curvatura della sonda e dalla plasticità del campione. Per le misure di spessore è possibile ottenere una precisione dello 0.25% . La velocità di scansione può essere scelta nell'intervallo tra $1 \mu\text{m s}^{-1}$ e $25000 \mu\text{m s}^{-1}$. Nello studio illustrato è stata scelta una velocità di $50 \mu\text{m s}^{-1}$, in modo da assicurare un buon compromesso tra l'estensione della superficie indagata e il tempo necessario per l'analisi. La forza della sonda ($9.8 \cdot 10^{-6} \div 490 \cdot 10^{-6} \text{ N}$) è il valore nominale della forza applicata durante il contatto con la superficie del campione che in questo caso è stata impostata al minimo (0.7 mg), vista bassa durezza dell'oro.

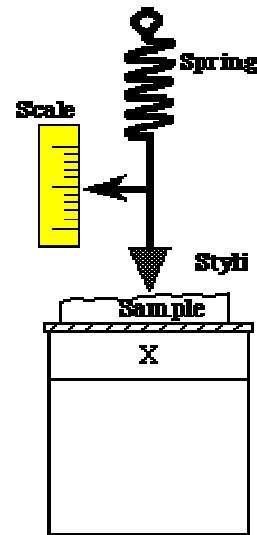


Figura 8: rappresentazione schematica del funzionamento profilometro.



Figura 9: foto del profilometro dello IENI-CNR.

Per ottenere una misura accurata è necessario stabilire una corretta linea di base. Per la scansione bidimensionale, due punti della scansione uguali in altezza definiscono un asse di riferimento, su cui sono riportati i dati e calcolato lo spessore. Nel profilometro i due punti sono indicati da una coppia di cursori di linearizzazione, che definiscono la regione d'interesse. I valori medi di altezza così definiti sono poi utilizzati per ottenere la corretta linea di base. Per le immagini tridimensionali il principio è lo stesso e si utilizzano 3 cursori di livello. Per le lamine curve si utilizza la procedura di sottrazione del fondo che permette di ricalcolare i valori di altezza come per una superficie piatta.

I campioni utilizzati per determinare gli spessori depositati sono riportati in figura 10: due vetrini coprioggetto (dimensioni 22×22×0.13 mm) sono stati incollati tramite dello scotch biadesivo su di uno di dimensioni maggiori (26×76×1 mm) tagliato a metà; in questo modo, una volta depositato il film, è stato possibile rompere con facilità i due vetri più piccoli, permettendo così di avere un gradino di oro facilmente misurabile e due superfici del vetrino pulite che sono stata utilizzate come linea di base.

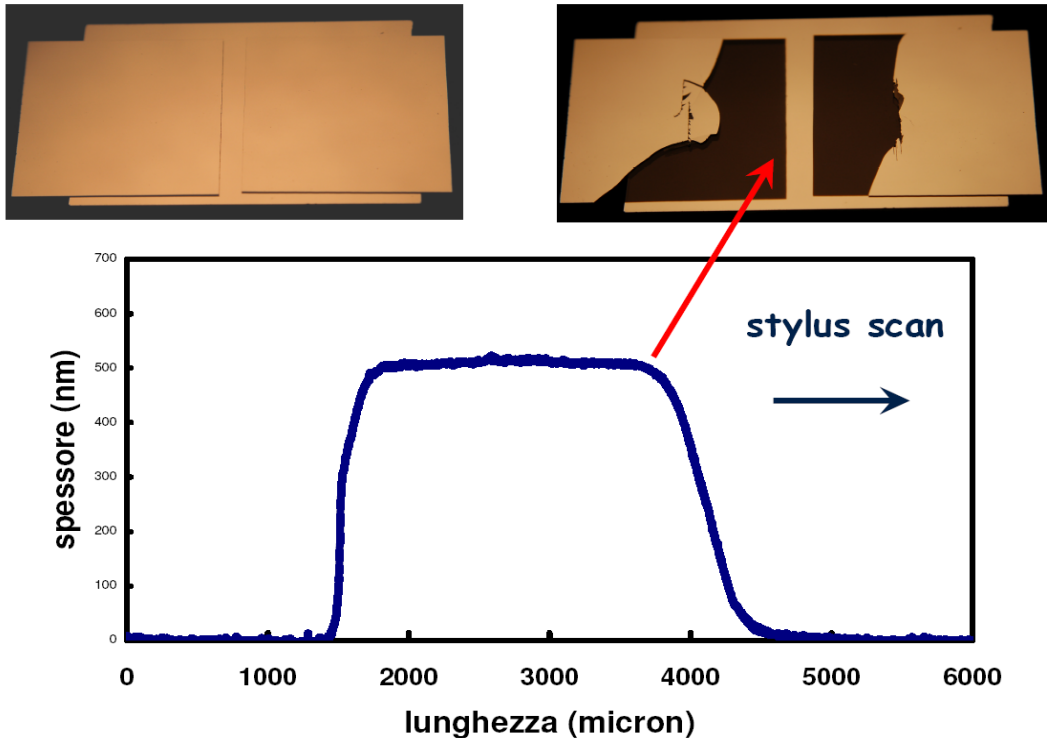


Figura 10: in alto, fotografie dei vetrini utilizzati per le misure al profilometro, in basso, il gradino misurato con il profilometro.

Sono state eseguite più misure su diversi punti del campione: sono state calcolate poi le medie e le deviazioni standard associate. In questo modo si tiene conto sia dell'errore dato dalla non uniformità dello spessore dei film, sia dell'errore strumentale del profilometro.

2.4 Microscopio a forza atomica (“Atomic Force Microscopy”)

La microscopia a forza atomica⁴ è una tecnica in grado di ricostruire un'immagine tridimensionale della superficie del solido in esame, con risoluzione verticale che può arrivare al di sotto di 1 nm. La sua principale applicazione consiste nell'indagine della morfologia superficiale su scala atomica di un campione.

Un'apposita sonda, costituita da una punta microscopica con un raggio di curvatura alla sua estremità di una decina di angstrom, viene applicata all'estremità di una barretta flessibile (cantilever) di nitruro di silicio lunga qualche centinaio di micron. Questa sonda viene sottoposta alle forze che si originano dall'interazione con la superficie del campione quando viene fatta muovere lungo un percorso di scansione predefinito, che inducono delle

⁴ Binning G.; Quate C.F., Gerber C., Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.

deflessioni sulla barretta che vengono registrate e permettono di risalire alla morfologia superficiale.

È possibile operare secondo due metodologie principali: “Modalità di Contatto” oppure “Modalità di Non - Contatto” (figura 11).

Nel primo caso la sonda e il campione sono in contatto e vengono misurate le forze di van der Waals repulsive interagenti fra i due. In questo caso sono presenti altre due forze: una forza di capillarità, dovuta al sottile strato d'acqua che ricopre il campione derivante dall'umidità atmosferica, e la forza esercitata dallo stesso cantilever. In questa modalità operativa la forza totale esercitata sul campione varia da 10^{-8} N a 10^{-6} N.

Nel secondo caso sonda e campione sono tenuti a una distanza compresa fra 50 e 100 Å e vengono rilevate le forze attrattive di van der Waals interagenti fra i due corpi. Sono misurate in questo caso forze dell'ordine di 10^{-12} N e sono pertanto richiesti sistemi di rivelazione estremamente sensibili.

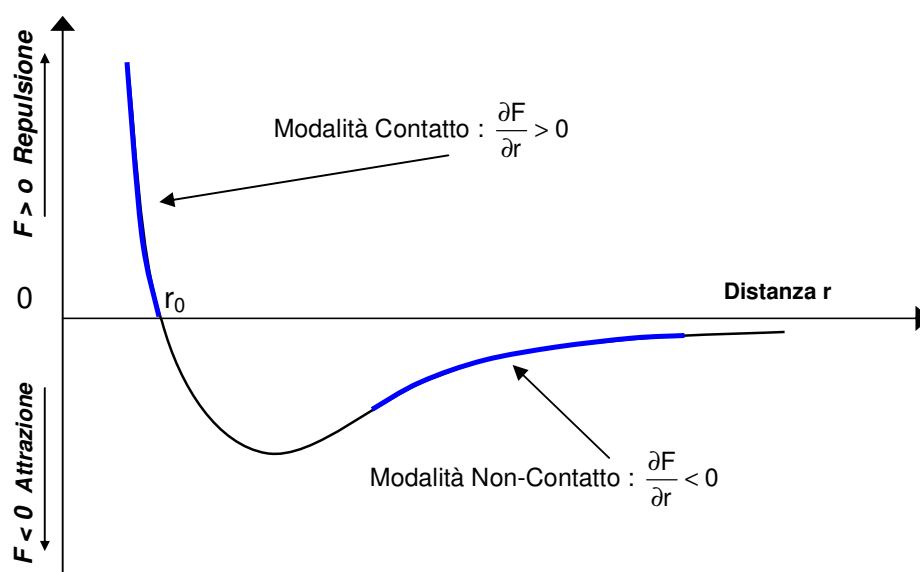


Figura 11: rappresentazione schematica dell'andamento delle forze di van der Waals al variare della distanza sonda - campione dove sono evidenziate le due regioni che vengono sfruttate dalle modalità in contatto e in non contatto dell'AFM

La modalità in non - contatto è particolarmente indicata qualora si vogliono analizzare campioni che potrebbero essere alterati dal contatto con la punta. Nel caso di campioni rigidi i due modi di operare dovrebbero fornire risultati equivalenti. Tuttavia, quando il campione è coperto da un sottile strato d'acqua (dovuto all'umidità atmosferica), se è utilizzata la modalità in contatto la punta penetrerà attraverso il liquido e rileverà l'immagine della superficie del campione mentre in non - contatto sarà registrata l'immagine dello strato d'acqua superficiale.

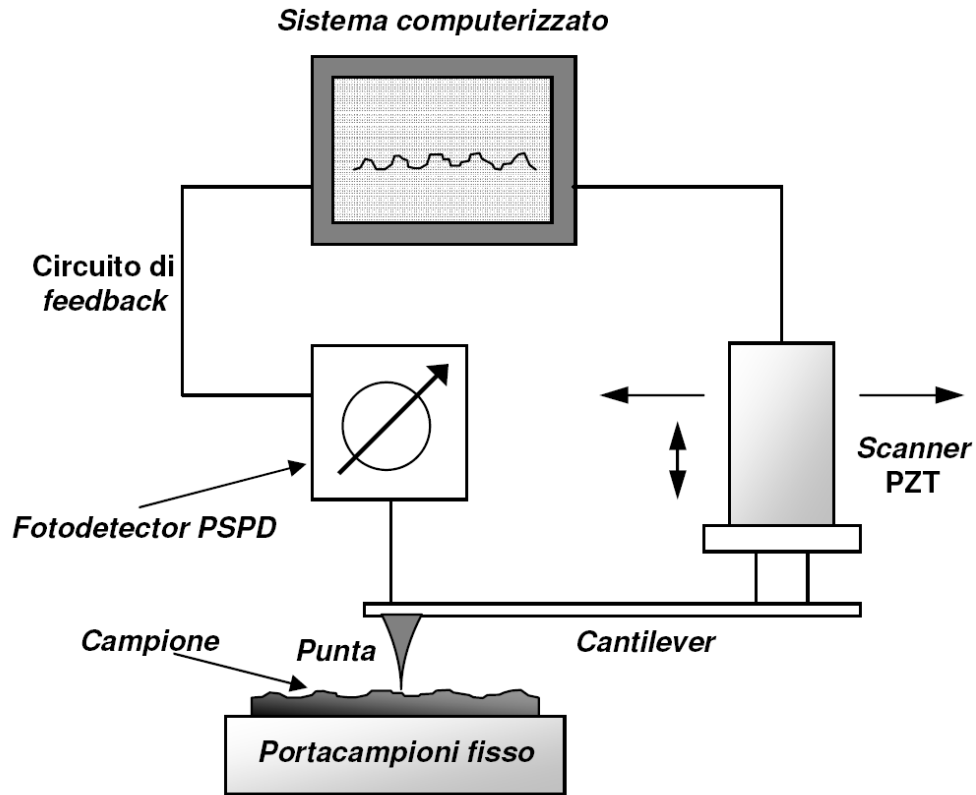


Figura 12: raffigurazione schematica dell'apparato di misura AFM.

Il principio di funzionamento dello strumento in modalità di contatto può essere descritto con l'ausilio della figura 12: un raggio luminoso emesso da un laser a diodo viene riflesso dal cantilever su un fotodetector sensibile alla posizione (PSPD). Quando il cantilever a contatto col campione si flette per effetto della topologia superficiale, la posizione dello spot laser sul PSPD si sposta e tale spostamento fornisce una misura di quanto si è piegato il cantilever. Il segnale di deflessione viene confrontato con un segnale di riferimento da un sistema elettronico che genera un segnale di feedback da inviare allo scanner. Lo scanner è il cuore del sistema, è costruito da un complesso di cristalli piezoelettrici (di solito ceramici a base di titanato e zirconato di piombo e lantanio, PZT), per i quali l'applicazione di una tensione agli estremi degli stessi è seguita da una distorsione del reticolo cristallino, e dalla conseguente variazione di dimensioni del cristallo stesso. Tale variazione si mantiene praticamente lineare entro un'ampia finestra di potenziali e questo consente un accuratissimo movimento della punta nelle tre dimensioni. In base al segnale ricevuto, lo scanner alza o abbassa la punta in modo da mantenere costante la deflessione del cantilever. Il movimento dello scanner quindi avviene in corrispondenza alla variazione di morfologia del campione e il segnale di feedback può essere allora utilizzato per generare un'immagine della superficie del campione.

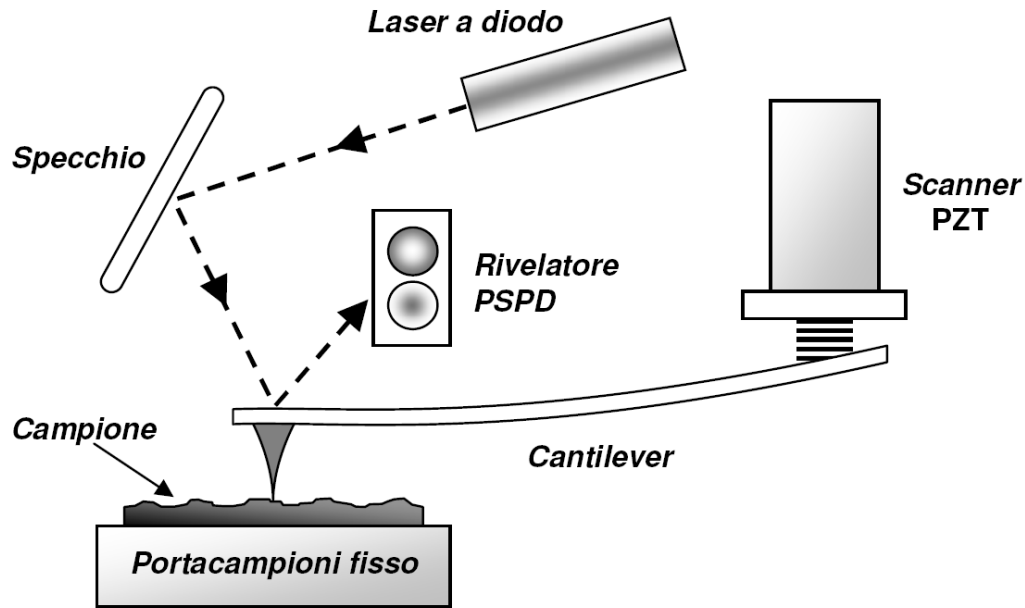


Figura 13: componenti del sistema di rivelazione della deflessione.

Per la modalità in contatto lo strumento impiegato utilizza il metodo a forza costante (figura 13). In tale metodo viene mantenuta costante la forza applicata sul campione mantenendo costante la deflessione del cantilever; in tal modo l'immagine è generata dal movimento dello scanner. Altri strumenti utilizzano un metodo ad altezza costante in cui, invece, la posizione dello scanner resta fissa e varia la deflessione del cantilever che viene direttamente utilizzata per costruire l'immagine della superficie. Il metodo a forza costante è generalmente più usato perché garantisce un miglior controllo dell'interazioni che si generano tra la punta ed il campione.

La modalità di non contatto, invece prevede l'oscillazione del cantilever attorno alla sua frequenza di risonanza. Una volta avvicinato al campione, la punta montata sul cantilever risente delle forze attrattive a lungo raggio esercitate dagli atomi del campione, che vengono tradotte in una variazione della frequenza di risonanza la cui rilevazione e interpretazione permette la traduzione in un particolare topografico.

Bisogna comunque prestare attenzione nell'interpretazione delle immagini registrate perché in entrambe le modalità sono sempre il risultato della convoluzione della morfologia della superficie con la geometria della punta della sonda. Pertanto, la geometria e le dimensioni della punta sono estremamente influenti sulla risoluzione dello strumento.

Le misure sono state condotte utilizzando un microscopio DME Dualscope XL[®] C-21 con scanner Dualscope agente sul cantilever, configurato con portacampioni fisso, capace di eseguire scansioni della superficie del campione con una dimensione massima di 50 x 50 μm e con risoluzione in altezza di 0,2 nm.

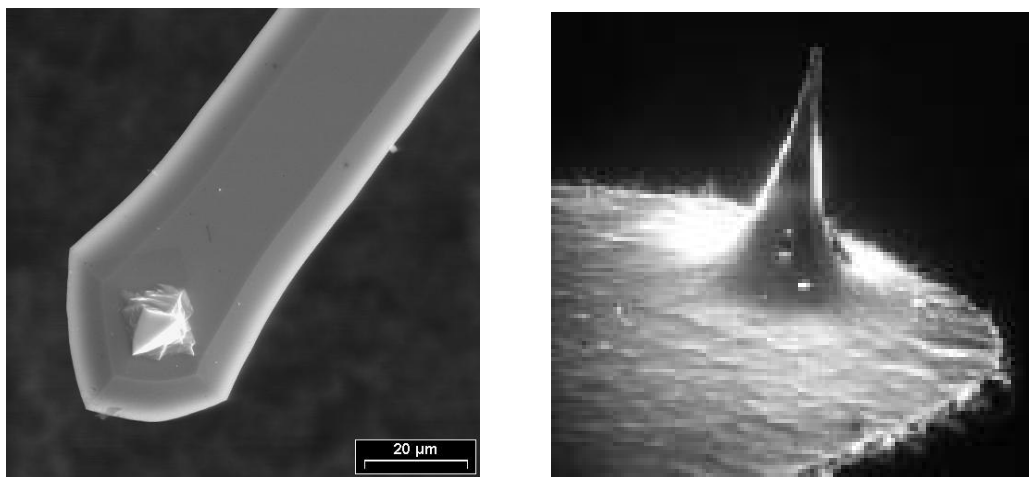


Figura 14: immagine SEM di una punta piramidale e di una punta conica montate sul cantilever.

Nel corso delle analisi si è operato in aria, in modalità in contatto secondo un modulo di forza costante interagente fra punta e campione, dopo aver verificato che la superficie dei campioni non venisse alterata dall'interazione con la punta della sonda.

La punta (figura 14) che è stata usata è del tipo piramidale in silicio, alta 15 μm e con raggio di curvatura < 10 nm. Il cantilever è lungo 450 μm . Le immagini acquisite sono state registrate con un rateo di campionamento di 256 punti / riga e matrice di campionamento quadrata.

Lo strumento è stato collocato su uno stabilizzatore e durante le acquisizioni è stato ricoperto con un'apposita calotta di polimetilmetacrilato, allo scopo di isolarlo acusticamente dall'esterno.

Il software di gestione e controllo dello strumento DME SPM[®] permette anche l'elaborazione delle immagini e consente anche la correzione automatica degli errori dovuti alla geometria dello strumento (es. falsa curvatura del campione) e alle variazioni del rapporto segnale / rumore.

2.5 La Fluorescenza a raggi X (“X-Ray Fluorescence”)⁵

Tra le tecniche analitiche utilizzate per la quantificazione del contenuto d’oro in leghe preziose, la così detta coppellazione, o prova del fuoco, è sicuramente la più antica e attualmente l’unica che sia riconosciuta a livello legislativo come metodo standard per la determinazione del titolo (norma UNI EN ISO 1142: 2000). Al giorno d’oggi rimane ancora la tecnica analitica più accurata in quanto permette di determinare il contenuto d’oro presente in lega con un’accuratezza inferiore all’1‰ in peso.



Figura 15: cospelle incandescenti estratte dal forno nel corso di un’analisi per coppellazione in cui sono visibili le palline metalliche fuse, costituite dagli elementi preziosi contenuti all’interno della lega.⁶

Tuttavia, questo metodo presenta numerosi svantaggi:

- è distruttivo: per ogni analisi, infatti, deve essere prelevata dall’oggetto in esame una quantità di metallo pari ad almeno 250 mg;
- è richiesta una attrezzatura completa da laboratorio chimico (forni ad elevata temperatura, bilance di precisione, sistemi di aspirazione dei fumi, cappe, filtri, laminatoi, ecc.);
- fa largo uso di piombo e acidi forti con sviluppo di vapori tossici nel corso dell’attacco chimico;
- l’analisi deve essere eseguita da un operatore con molta esperienza;
- il tempo di analisi è elevato (nell’ordine delle ore);
- il valore del titolo fornito, in presenza di altri elementi del gruppo dei platinoidi (platino, rutenio, rodio, palladio, osmio e iridio), è in realtà la somma dell’oro più questi elementi.

Attualmente, grazie al progresso scientifico e tecnologico, sono disponibili tecniche analitiche, quali la spettrometria al plasma (“Inductively Coupled Plasma Spectrometry” -

⁵ A. Marucco and W. Stankiewicz, “Development of an XRF spectrometry analytical method for gold determination in gold jewellery alloys” *Gold Technology* 24, 1998, 14-22.

⁶ C. W. Corti, “Saggio della gioielleria in oro - Scelta del metodo”, *Gold Technology* 32, 2001, 20-30.

ICP) e la fluorescenza di raggi X (“X-Ray Fluorescence” - XRF), che potrebbero essere affiancate alla coppellazione nella determinazione del contenuto di oro nelle leghe in casi particolari come le analisi in fase di produzione o dei semilavorati.

La spettrometria XRF è una tecnica analitica non distruttiva basata sull'emissione radiazione caratteristica di fluorescenza in seguito ad irraggiamento da parte di raggi X. L'analisi di questa radiazione consente di determinare la presenza e la concentrazione dei diversi elementi presenti in un campione. L'analisi qualitativa è possibile mediante l'identificazione delle righe dello spettro di emissione raccolto, mentre l'analisi quantitativa richiede una opportuna elaborazione dei dati relativi alle loro intensità. Le frequenze dei raggi X caratteristici di ciascun elemento sono indicati come K, L, M, N in funzione dei livelli energetici dai quali sono generati (figura 16).

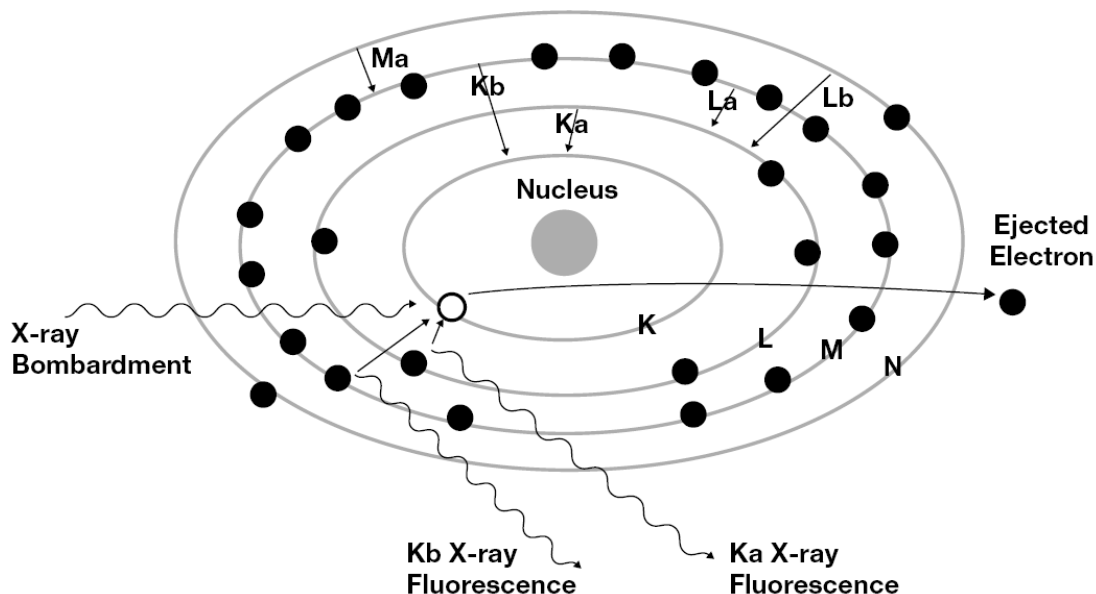


Figura 16: i fenomeno di decadimento in un atomo in seguito ad assorbimento di radiazione X.

Esistono due configurazioni possibili dello strumento XRF:

- a dispersione di lunghezza d'onda;
- a dispersione di energia.

Per quanto riguarda la prima (schematizzata in figura 17) la radiazione X emessa dal campione, dopo essere stata collimata, viene diretta in un cristallo monocruttore in grado di separare le diverse lunghezze d'onda che vengono raccolte sequenzialmente da un rivelatore mobile montato su di un goniometro ad alta precisione (spettro in figura 18).

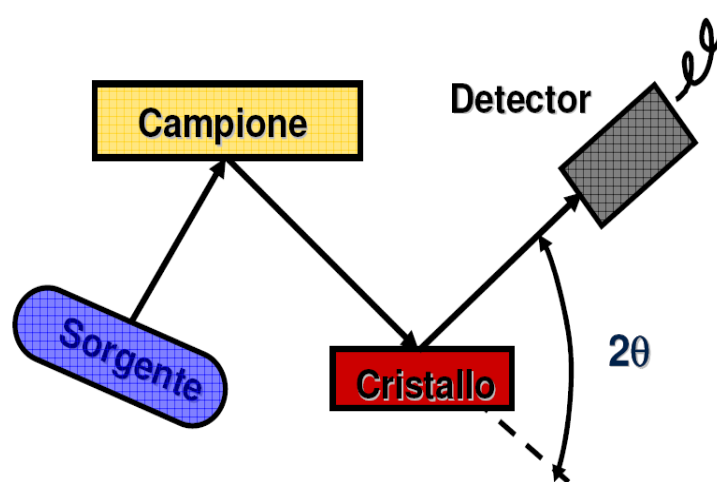


Figura 17: configurazione spettrometro XRF a dispersione di lunghezza d'onda.

La posizione angolare di rivelazione è funzione della lunghezza d'onda raccolta e permette perciò l'identificazione e la quantificazione (in funzione dell'intensità del segnale) dell'elemento emittente.

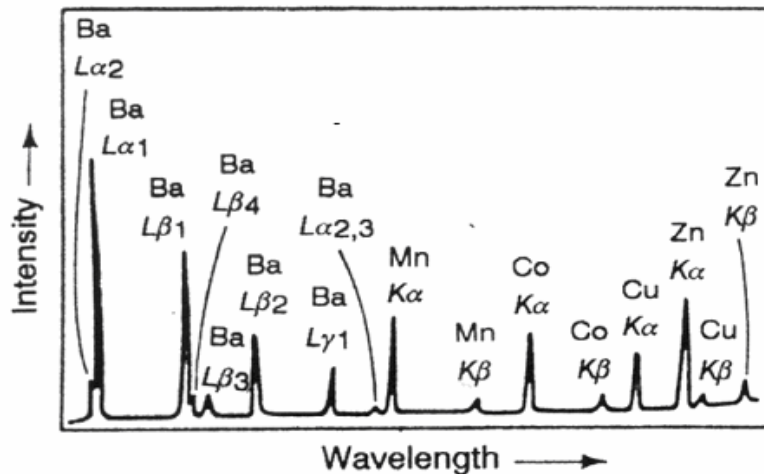


Figura 18: tipico aspetto di uno spettro XRF a dispersione di lunghezza d'onda.

Questo strumento permette maggiore sensibilità ed accuratezza rispetto a quello a dispersione di energia, ma è molto più ingombrante e pesante. Infatti, per separare le lunghezze d'onda della radiazione emessa, è necessario ricorrere a una serie di cristalli monocromatori accoppiati ad un rivelatore mobile posizionabile con precisione ad angoli variabili; inoltre, per avere una buona separazione tra le emissioni alle differenti lunghezze d'onda è necessaria una distanza sufficientemente grande tra il prisma ed il rivelatore.

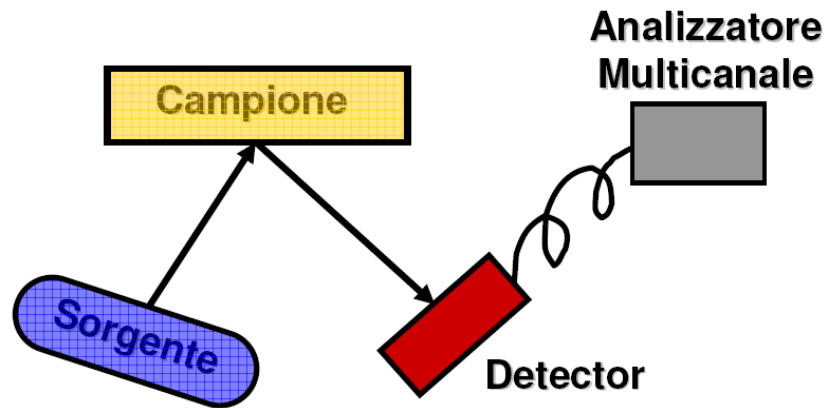


Figura 19: configurazione spettrometro XRF a dispersione di energia.

La seconda geometria (figura 19) permette l'analisi in dispersione di energia. La radiazione di fluorescenza emessa dal campione viene rivelata, in funzione dell'energia (spettro in figura 20), da un rivelatore a stato solido che permette di individuare simultaneamente tutti gli elementi presenti nel campione. Questo consente, tra l'altro, di accorciare i tempi di misura in modo drastico rispetto all'analisi in dispersione di lunghezza d'onda. Per le analisi in dispersione di energia è possibile avere spettrometri da banco o addirittura portatili che sfruttano tubi radiogeni a bassa potenza e rivelatori che non richiedono raffreddamento con azoto liquido, accoppiati con schede multicanale tascabili e computer portatili.

Nel caso delle analisi di leghe d'oro, con la strumentazione disponibile attualmente sul mercato, la tecnica di fluorescenza a dispersione di energia permette la quantificazione dell'elemento prezioso con un'accuratezza che in molte fasi del processo produttivo può risultare sufficiente alle necessità dell'industria orafa. Ad esempio, con lo strumento da banco Fisherscope X-Ray Xan, avuto per qualche mese in dotazione nei laboratori dello IENI, sono stati analizzati degli standard certificati forniti dalla Camera di Commercio Industria Artigianato Agricoltura (CCIAA) di Vicenza in cui il titolo d'oro era stato determinato per coppellazione. Per questi campioni è stato possibile ottenere per l'oro valori molto precisi (con una deviazione standard compresa tra 1,5 e 2,5 %) ed accurati (considerando reali i valori ottenuti per coppellazione).

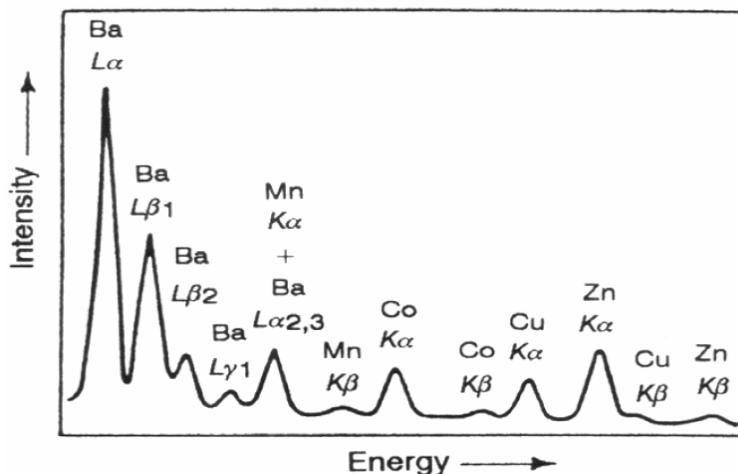


Figura 20: tipico aspetto di uno spettro XRF a dispersione di energia.

Senza entrare nel dettaglio del metodo di calcolo, diciamo soltanto che esistono effetti di interazione tra i vari metalli che costituiscono la lega, detti effetto matrice, per cui, i dati

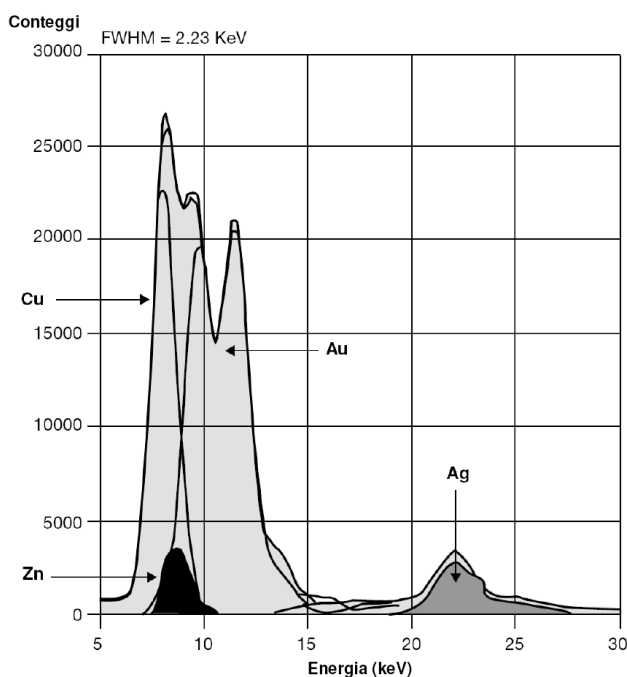


Figura 21: spettro a raggi X di oro giallo 585%.

grezzi raccolti devono essere corretti per ottenere un'analisi precisa. Come si può notare in figura 21, a causa dell'allargamento dei picchi, nello spettro acquisito possono presentarsi sovrapposizioni tra lunghezze d'onda vicine. Per separare i differenti metalli, perciò, è necessario utilizzare degli standard di confronto oppure sfruttare algoritmi matematici, basati ad esempio sul cosiddetto "Metodo dei Parametri Fondamentali", e quindi procedere alla deconvoluzione dei picchi dello spettro.

La superficie del campione da analizzare non richiede alcuna

preparazione particolare se non una veloce pulizia con alcol denaturato. La sola condizione che deve essere soddisfatta per ottenere una buona accuratezza è che la superficie analizzata abbia un piccolo raggio di curvatura in proporzione alle dimensioni dello spot di analisi. Superfici molto curve, infatti, non permettono di ottenere elevate precisioni poiché i raggi X vengono dispersi.

Rispetto alla coppellazione, l'analisi XRF su leghe di interesse dell'industria orafa risulta avere i seguenti vantaggi:

- non è distruttiva, quindi fornisce una analisi chimica composizionale senza distruggere o rovinare irrimediabilmente l'oggetto prezioso in esame;
- permette di determinare contemporaneamente tutti gli elementi componenti la lega, compresi i metalli non nobili e quelli del gruppo dei platinoidi, la cui presenza e concentrazione non può essere determinata tramite coppellazione;
- la procedura di analisi è quasi totalmente gestita da computer, quindi non necessita di operatori specializzati;
- è una tecnica estremamente veloce (ordine dei minuti per ogni analisi);
- permette una significativa riduzione dei costi per singola analisi.
- lo strumento può essere utilizzato per un'analisi rapida semiquantitativa di campioni incogniti, permettendo di avere l'identificazione dei componenti e un'approssimazione delle loro concentrazioni.

I principali svantaggi sono invece:

- in mancanza di standard per la calibrazione dello strumento non è possibile raggiungere la stessa accuratezza ottenibile con la coppellazione;
- la profondità di analisi è limitata (tipicamente $10 \div 50 \mu\text{m}$ in funzione della composizione della lega);
- è necessario effettuare l'analisi in più punti dell'oggetto per mediare eventuali disomogeneità.

Come anticipato, lo strumento utilizzato per le analisi svolte è stato uno spettrometro a dispersione di energia Fisherscope X-Ray Xan (figura 22), le cui caratteristiche sono riportate in figura 23.



Figura 22: foto spettrometro XRF utilizzato.

Dimensioni della testa di misura	HxWxD = 340x364x590 mm
Dimensioni camera di misura	HxWxD = 90x320x460 mm
Peso	40Kg
Tubo Generatore X	10,30,50 kV, corrente d'anodo max 0,8mA, Anodo W
Rivelatore	Si(Li) con Effetto Peltier, risoluzione 200 eV
Campo di analisi	Al (Z = 13) , U (Z= 92)
Videomicroscopio	Colori, 25X
Collimatori	0,2; 0,6; 1,0; 2,0 mm
Alimentazione	220V

Figura 23: caratteristiche dello spettrometro XRF utilizzato.

Lo strumento è in grado di ricercare simultaneamente fino a 25 elementi compresi tra Al (Z=13) e U (Z=92). Utilizzando il metodo dei parametri fondamentali e sfruttando una biblioteca di 14 spettri di elementi puri, è possibile ottenere rapidamente analisi quali e quantitative di un qualsiasi campione.

In relazione alle analisi di film sottili, il software dello strumento permette, conoscendo il substrato, di conoscere la composizione dello strato sottile depositato oppure, nel caso se ne conosca preventivamente la composizione, di stimarne lo spessore⁷. In particolare questo

viene determinato come $d = \frac{F}{\rho}$, dove F è la massa per unità di area dello strato pari a

$F = \sum_i X_i$, con X_i massa per unità di area dell'elemento i-esimo, mentre ρ è la sua densità

che si suppone omogenea. La concentrazione dell'elemento i-esimo è data, quindi, da

$C_i = \frac{X_i}{F}$, mentre il valore della densità, che è funzione della composizione dello strato sottile,

è calcolabile in maniera approssimata tramite l'espressione $\frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{C_i}{\rho_i}$, dove ρ_i è la densità

dell'elemento i-esimo.

2.6 Microscopio elettronico a scansione (SEM) ed analisi EDS

La microscopia elettronica a scansione (SEM, acronimo di "Scanning Electron Microscopy") è divenuta una tecnica di indagine tra le più moderne e all'avanguardia che trova applicazione in molti settori della scienza dei materiali.

⁷ Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer-Verlag.

In particolare mediante SEM è possibile investigare la morfologia superficiale dei film sottili in modo complementare all'AFM.

Il principio su cui si basa è quello di inviare un fascio di elettroni primari di intensità nota su di un campione conduttore e di raccoglierne, tramite adeguata scansione sull'area corrispondente all'ingrandimento selezionato dall'operatore, l'immagine bi-dimensionale e ingrandita della superficie stessa, convertendo in segnale, tramite opportuni rivelatori, i diversi fenomeni risultanti (emissione di elettroni secondari, back-scattering di elettroni primari, catodoluminescenza, ecc.). Tali segnali vengono poi riprodotti su uno schermo catodico il cui pennello elettronico deve risultare in fase con quello della colonna del SEM, o, talvolta, vengono rielaborati mediante opportuni pacchetti software per ottenere dati chimici qualitativi o quantitativi. L'immagine che si ottiene è dotata di un'ottima profondità di campo (ovvero di un ampio intervallo di distanze attorno al fuoco dell'immagine, dove essa risulta ancora nitida poiché la sfocatura è impercettibile o comunque tollerabile), per cui si possono osservare in dettaglio le asperità superficiali, le caratteristiche morfologiche di un singolo elemento o cristallo e le cavità della superficie.

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento elettro-ottico, essenzialmente composto da una camera a vuoto e da un cannone elettronico che produce un sottile fascio di elettroni di elevata energia.

In grandi linee è costituito dalle seguenti parti essenziali (figura 24):

- una sorgente di elettroni (in genere un filamento di tungsteno (W) o esaboruro di lantanio (LaB₆);
- un anodo verso cui sono accelerati gli elettroni, tramite una differenza di potenziale variabile tra 1 e 30 kV;
- due lenti elettromagnetiche per la focalizzazione degli elettroni;
- una lente di scansione per la scansione del pennello elettronico sul campione;
- uno o più dispositivi di rivelazione degli elettroni emessi dal materiale analizzato.

In modalità convenzionale per evitare che gli elettroni perdano energia e si sparpolino per effetto di collisioni con le molecole di gas presenti in aria, è necessario mantenere cannone, lenti e campione in un contenitore in condizioni di ultra alto vuoto ($10^{-8} \div 10^{-14}$ mbar); tuttavia negli ultimi anni, la tecnologia degli strumenti di microscopia elettronica è notevolmente migliorata, con il risultato stupefacente di avere, nel caso del così detto ESEM

(“Environmental Scanning Electron Microscope”), apparecchi in grado di fare analisi di campioni a pressioni molto più elevate (20 mbar).

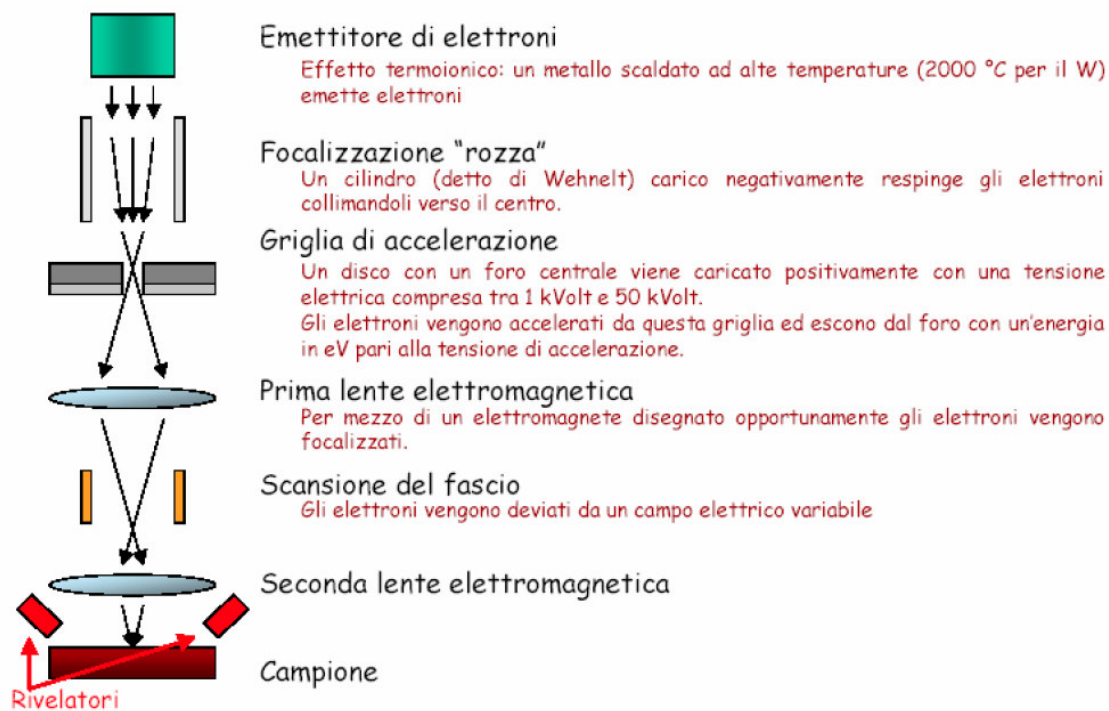


Figura 24: schema di un apparato SEM.

Le caratteristiche più importanti del fascio di elettroni sono: l'energia (1-30 keV) e la corrente (1 pA-1 μA). Questi due parametri determinano:

- la dimensione del fascio (risoluzione);
- il danneggiamento del campione;
- la quantità di segnale utile;
- la profondità di penetrazione.

Ad esempio, lavorare con basse correnti di fascio migliora la risoluzione e diminuisce il danneggiamento, ma riduce anche il segnale utile rivelabile.

In figura 25 sono illustrati i quattro diversi “prodotti” di interazione elettroni-campione che si possono avere quando un fascio di elettroni colpisce la superficie di un materiale conduttore.

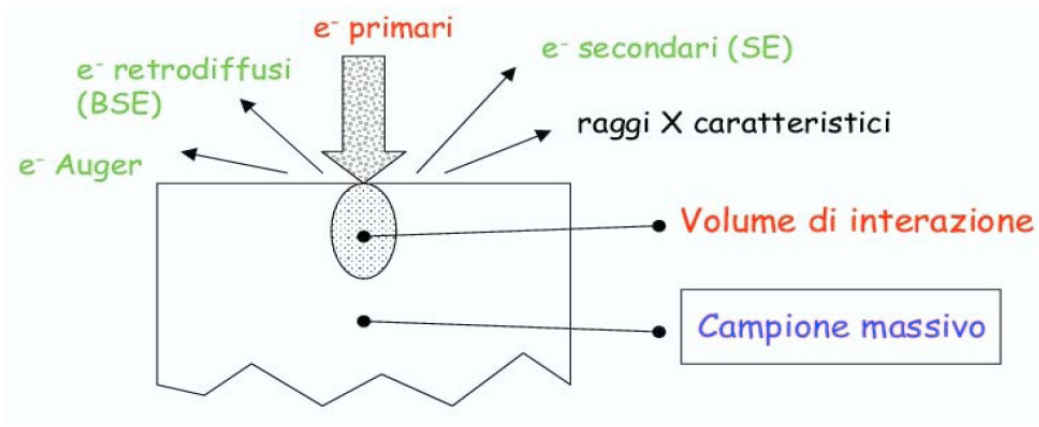


Figura 25: rappresentazione dei fenomeni generati dall'interazione elettrone-materia.

È possibile suddividere le interazioni tra il fascio di elettroni primari e gli atomi del campione in due categorie:

- Urti *elastici*: l'elettrone cambia la sua traiettoria (può anche cambiarla di 180°) ma mantiene invariata la sua energia. In questo caso il prodotto dell'interazione elettroni primari-campione è costituito da elettroni retrodiffusi (BSE, acronimo di "Back Scattered Electrons"). Più il materiale colpito ha un elevato numero atomico Z , più l'elettrone tende a subire urti elastici che lo fanno rimbalzare indietro. L'immagine al SEM viene fornita in toni di grigio: più sono gli elettroni retrodiffusi dal materiale, più il grigio è chiaro e, quindi, maggiore è il numero atomico Z del materiale. L'intensità dei BSE può, quindi, essere correlata con il numero atomico degli elementi presenti nel volume del campione che ha interagito con gli elettroni primari e può fornire alcune indicazioni qualitative di composizione elementale.
- Urti *anelastici*: l'elettrone perde parte della sua energia trasferendola al materiale. Uno dei prodotti dell'interazione elettroni primari-campione è in questo secondo caso costituito da elettroni secondari (SE, acronimo di "Secondary Electrons"). Gli SE non sono altro che gli elettroni di valenza (debolmente legati) di più bassa energia che vengono liberati a causa dell'eccitazione provocata dall'interazione degli elettroni primari (0.5÷30 keV) con la superficie del campione. A differenza dei BSE, gli SE non danno informazioni composizionali (non avendo energie caratteristiche) ma forniscono informazioni sulla morfologia del campione.

Gli SE vengono generati dal fascio di elettroni primari lungo tutto il cammino percorso nel materiale. Essi sono poco energetici (< 50 eV) e soltanto quelli “creati” nello strato più vicino alla superficie (25 nm) del materiale riescono a fuggire e ad essere quindi rivelati. L'intensità degli SE è governata dalla topografia superficiale del campione: il numero di SE rivelati dipende dall'orientazione, dall'inclinazione, dalla geometria superficiale del materiale rispetto al fascio incidente. Una superficie scabra emetterà SE che rifletteranno le asperità superficiali. Quando un fascio di elettroni incide sulla “cima” di un'asperità, un gran numero di SE generati nel volume d'interazione (figura 25) si trovano in prossimità della superficie (a distanze ≤ 25 nm) e riescono, quindi, ad emergere dal campione. Viceversa, quando il fascio incide nel fondo di una cavità solo pochissimi degli SE generati nel volume di interazione si troveranno in corrispondenza della superficie, mentre la maggior parte sarà troppo lontana dalla superficie per riuscire a fuggire.

Un'immagine della superficie del campione può, quindi, essere ricostruita misurando l'intensità degli SE in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione.

La topografia della superficie è anche percepibile con il segnale dei BSE, ma in quest'ultimo caso la risoluzione (~ 1 μm) è inferiore a quella raggiunta con gli SE ≈ 10 nm. La diversa risoluzione dell'immagine ottenibile analizzando i BSE o gli SE dipende dal fatto che essi provengono da regioni di dimensioni e profondità diverse.

Le immagini ottenute, sia mediante SE che mediante BSE, possono essere indirizzate su di un secondo schermo catodico ad altissima risoluzione per permettere anche la registrazione fotografica di quanto si può osservare sullo schermo catodico principale.

Oltre agli elettroni retrodiffusi (BSE) e secondari (SE), nell'interazione fascio primario-campione possono essere prodotti anche elettroni AUGER e radiazione X caratteristica. L'accoppiamento al microscopio elettronico a scansione di sistemi di microanalisi che analizzano i raggi X caratteristici emessi dal campione permette tutta una serie di indagini, sia qualitative che quantitative, circa la composizione elementare in materiali composti.

Come già detto nel paragrafo relativo all'XRF, i due tipi di spettrometri utilizzati per l'analisi dei raggi X sono a dispersione di lunghezza d'onda (WDS: “Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy”) e quello a dispersione di energia (EDS, “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”).

Lo strumento utilizzato è un SEM/EDS del dipartimento di Chimica-Fisica dell'Università Ca' Foscari di Venezia, in particolare è un JSM-5610LV (Jeol Ltd, Tokio, Japan) con una risoluzione in alto vuoto di 3.0 nm (30 kV, WD 8mm, SEI), mentre in modalità di basso vuoto

4.5 nm (30 kV, WD 5mm, BEI). La modalità a basso vuoto permette l'osservazione di specie non osservabili in alto vuoto a causa nell'eccessiva presenza di acqua o della natura non conduttiva del materiale. Con questo strumento è possibile analizzare campioni di 6 pollici di diametro. Il potenziale di accelerazione va da 0.5 kV a 30 kV , gli ingrandimenti vanno da 18× a 300,000×.

2.7 Problema dell'adesione⁸

L'adesione di un film dipende sia dalla forza del legame tra il ricoprimento ed il substrato ma anche dalla microstruttura dell'interfaccia che li divide. Il legame può essere di tipo chimico (covalente, metallico, elettrostatico) o chimico-fisico (ad es. van der Waals). I legami chimici coinvolgono energie più elevate (diversi eV) e richiedono una vicinanza degli atomi tale che le relative nubi elettroniche possano interagire tra loro. I legami van Der Waals, invece, dipendono dalla polarizzabilità degli atomi: essa non necessita di uno stretto contatto tra gli atomi, tuttavia il legame che ne deriva risulta più debole (0.1÷0.4 eV) e decresce rapidamente con la distanza. Le interazioni elettrostatiche che si possono instaurare tra film e substrato dipendono dai doppi strati di carica che si possono formare all'interfaccia; essi, nel caso le fasi a contatto siano metallo e isolante, possono avere intensità comparabile con le interazioni van der Waals. Sull'effettiva resistenza di un film, e quindi sulla sua adesione al substrato, oltre che la natura delle interazioni atomiche, giocano ruolo fondamentale anche gli stress interni allo strato stesso e il tipo di microstruttura dell'interfaccia. In particolare è possibile che si abbia la formazione di un'interfaccia netta, di un composto, oppure della presenza di fenomeni di diffusione, pseudodiffusione, o di una combinazione di questi fenomeni.

Le interfacce nette si presentano nel momento in cui avvengono reazioni chimiche ben localizzate sulla superficie di contatto tra strato depositato e substrato. Nel momento in cui queste reazioni chimiche risultano essere più estese, esse originano vere e proprie leghe o composti intermetallici. Nel caso i materiali costituenti film e substrato siano solubili l'uno nell'altro possono presentarsi fenomeni di interdizione.

La pseudodiffusione, invece, si ottiene quando è presente il gradiente di composizione indotto per esempio da co-deposizione o da reactive sputtering.

⁸ R. Bunshah, ed., "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publications, (1982).

Interfacce di tipo irregolare possono essere formate per mezzo di abrasione meccanica o etching chimico del substrato.

Nel caso della deposizione di film metallici su metalli, il caso ideale è quello che avvenga interdizione con un graduale cambio di composizione lungo l'interfaccia. Spesso, tali tipi di interfacce sono promosse sottoponendo il substrato ad elevate temperature che attivano e facilitano la diffusione e promuovono fenomeni ossidativi e di contaminazione. L'alta temperatura favorisce, inoltre, legami chimici che, essendo legami forti, rendono fragile lo strato; diminuendo lo spessore dello strato che si forma come composto chimico, è possibile compensare tale aspetto.

Nel caso di ricoprimento con metallo su metallo è possibile migliorare l'adesione tra film e substrato, inserendo come strato intermedio ("interlayer") uno terzo metallo solubile in entrambe i primi due.

Durante le deposizioni via PVD sputtering, spesso accade che, a causa della temperatura del substrato, della sua natura chimica o del film depositato, non si verificano fenomeni di interdizione o di formazione di composti chimici. Le interfacce che ne risultano sono nette e molto vulnerabili a strati di contaminazione che precludono la formazione di legami chimici e indeboliscono di molto le interazioni di van der Waals e, di conseguenza, l'adesione tra film e substrato.

Se la densità di nucleazione è bassa durante la crescita del film, possono formarsi vuoti che, se presenti all'interfaccia, possono interferire con l'adesione del film riducendone l'area di contatto con il substrato e promuovere la propagazione delle cricche.

L'incremento dell'adesione si può ottenere tramite bombardamento da parte degli ioni, derivanti dal plasma o da un cannone ionico, che vanno a erodere la superficie del substrato eliminando le contaminazioni superficiali e creando siti preferenziali per la nucleazione del film che si sta depositando. Analogamente l'abrasione meccanica permette di aumentare la rugosità superficiale, migliorando così di molto l'adesione del film grazie alle irregolarità introdotte sulla superficie del substrato che, presumibilmente, ostacolano la propagazione delle cricche.

Un test molto semplice che permette valutare l'adesione di un film al substrato è quello descritto dalla norma ISO 2409; tale norma descrive la metodica di una variante del così detto "scotch tape test", tecnica con cui è possibile avere una scala relativa di adesione di un strato sottile osservando come esso si stacca dal substrato in seguito ad applicazione e successiva rimozione di nastro adesivo.

La variante, chiamata “X cut test” (figura 26), consiste nell’incidere il film disegnando una “X”, prima del vero e proprio tape test, con un oggetto molto affilato (un taglierino o un rasoio).



Figura 26: esempi della variante dello “scotch tape test” chiamata “X cut test”; a sinistra un lembo di pelle ricoperta di oro su cui è stata incisa una X e applicato il nastro adesivo, al centro la foto del campione dopo la rimozione del nastro adesivo riportato in figura a destra.

La norma sottolinea che le incisioni debbano essere entrambe lunghe 4 cm formanti un angolo tra loro tra i 30° ed i 45°.

Per poter confrontare i test relativi a diversi campioni e poterli confrontare tra loro riguardo all’adesione, è necessari utilizzare lo stesso tipo di nastro adesivo mantenendolo per lo stesso tempo incollato al campione. Questo test, ovviamente, non permette di valutare in modo quantitativo l’adesione di un film al substrato, ma è in grado di far evidenziare importanti cambiamenti nell’adesione di film preparati in diverse condizioni.

Capitolo 3: deposizione di oro e sue leghe

3.1 Compiti ed analisi iniziali

La ditta Laurum Spa inizialmente ha richiesto all'istituto IENI di compiere analisi XRF e caratterizzazioni AFM su campioni preparati dall'azienda costruttrice dello strumento. In particolare, prima di depositare materiale prezioso, sono state eseguite prove di ricoprimenti di pellicole con altri metalli e leghe quali rame ed ottone. Tramite la tecnica XRF (paragrafo 2.5) sono state eseguite analisi composizionali e misure degli spessori dei film.

Il primo metallo utilizzato per testare l'impianto industriale "Magnetron Sputtering" è stato il rame: i film sono stati depositati su pelle bianca verniciata.

I campioni forniti presentavano delle aree prive di rivestimento metallico che sono state utilizzate come riferimento nella misura degli spessori. La procedura di analisi, infatti, prevede l'acquisizione dello spettro relativo al substrato (chiamato "base" o "bianco") che viene poi sottratto via software agli spettri dei rivestimenti; dopodiché avviene il calcolo dello spessore.

Per ogni campione è stato riportato un disegno schematico dove le zone bianche rappresentano la pelle non ricoperta dal film mentre le parti colorate richiamano il colore riscontrato del ricoprimento; le zone cerchiare sono indicativamente i punti su cui si sono effettuate le analisi.

Il coefficiente di variazione percentuale (C.O.V %) riportato nelle seguenti tabelle, che rappresenta il rapporto in percento della deviazione standard degli spessori e la loro media aritmetica, è indice dell'affidabilità della misura.

Gli elementi evidenziati dall'analisi della base sono: Ti e Cr con tracce di Zr, Ni e Cu.

Campione A

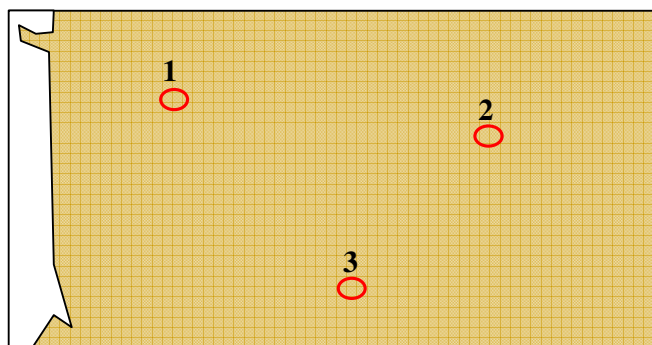


Figura 27: rappresentazione schematica del campione A.

Punto 1	Cu (μm)
Media	0,013
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	7.63
Range	0.002
Min	0.012
Max	0.014
N° misure	5

Punto 2	Cu (μm)
Media	0,015
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	6.69
Range	0.003
Min	0.013
Max	0.016
N° misure	5

Punto 3	Cu (μm)
Media	0,011
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	8.85
Range	0.003
Min	0.009
Max	0.012
N° misure	5

Campione Rame A

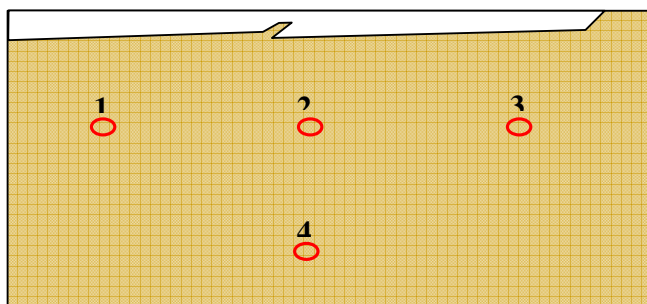


Figura 28: rappresentazione schematica del campione Rame A.

Punto 1	Cu (μm)
Media	0,015
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	6.29
Range	0.002
Min	0.015
Max	0.017
N° misure	5

Punto 2	Cu (μm)
Media	0,016
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	5.04
Range	0.002
Min	0.015
Max	0.017
N° misure	5

Punto 3	Cu (μm)
Media	0,011
Deviazione Standard	0.002
C.O.V. %	18.11
Range	0.005
Min	0.007
Max	0.012
N° misure	5

Punto 4	Cu (μm)
Media	0,015
Deviazione Standard	0.002
C.O.V. %	11.01
Range	0.003
Min	0.013
Max	0.016
N° misure	5

Campione Rame B

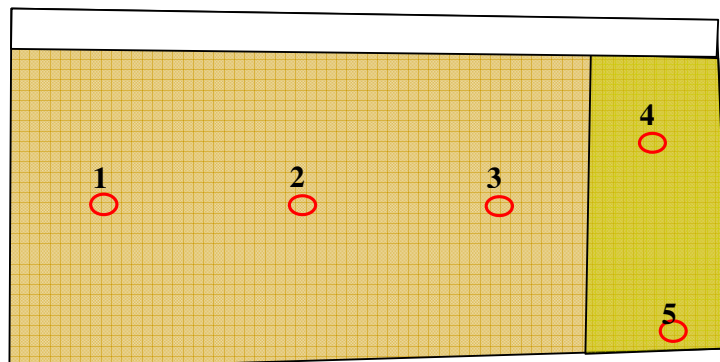


Figura 29: rappresentazione schematica del campione Rame B.

Punto 1	Cu (μm)
Media	0,014
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	10.58
Range	0.004
Min	0.012
Max	0.016
N° misure	5

Punto 2	Cu (μm)
Media	0,018
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	6.74
Range	0.003
Min	0.017
Max	0.020
N° misure	5

Punto 3	Cu (μm)
Media	0,021
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	3.24
Range	0.002
Min	0.020
Max	0.022
N° misure	5

Punto 4	Cu (μm)
Media	0,020
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	5.52
Range	0.002
Min	0.019
Max	0.021
N° misure	5

Punto 5	Cu (μm)
Media	0,018
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	3.55
Range	0.002
Min	0.017
Max	0.019
N° misure	5

Campione Rame C

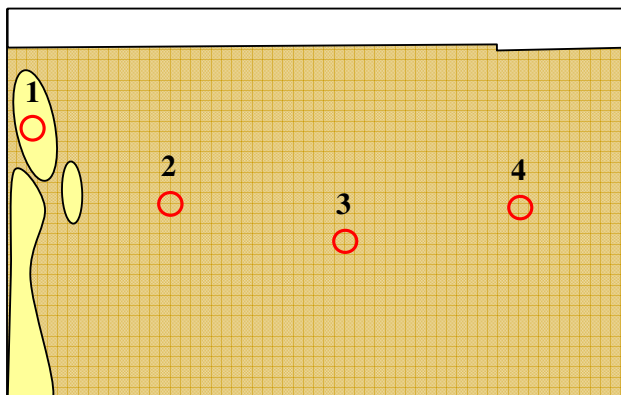


Figura 30: rappresentazione schematica del campione Rame C.

Nel punto 1 (figura 30) non è stato possibile effettuare la misura dello spessore perché questo era al di sotto del limite strumentale.

Punto 2	Cu (μm)
Media	0,008
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	13.95
Range	0.003
Min	0.006
Max	0.009
N° misure	5

Punto 3	Cu (μm)
Media	0,003
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	38.85
Range	0.003
Min	0.001
Max	0.005
N° misure	5

Punto 4	Cu (μm)
Media	0,02
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	27.03
Range	0.001
Min	0.002
Max	0.003
N° misure	5

Campione Rame D

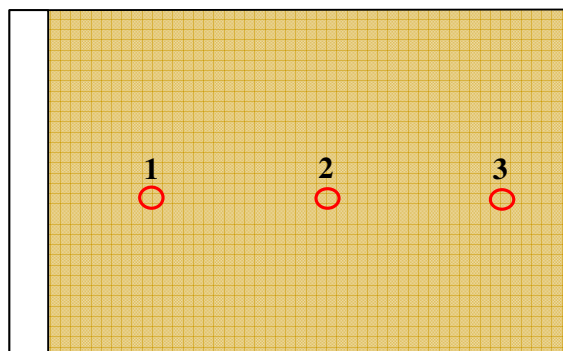


Figura 31: rappresentazione schematica del campione Rame D.

Punto 1	Cu (μm)
Media	0,012
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	8.25
Range	0.002
Min	0.010
Max	0.013
N° misure	5

Punto 2	Cu (μm)
Media	0,012
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	11.62
Range	0.003
Min	0.010
Max	0.013
N° misure	5

Punto 3	Cu (μm)
Media	0,013
Deviazione Standard	0.001
C.O.V. %	6.60
Range	0.002
Min	0.013
Max	0.015
N° misure	5

Sono stati poi analizzati ricoprimenti dello stesso tipo di pelle con ottone, lega dal colore giallo che ricorda l'oro, effettuati per permettere alla ditta costruttrice di verificare il

comportamento dello strumento nella deposizione di film costituiti da leghe metalliche e di constatarne, inoltre, la colorazione rispetto al target sorgente.

Gli elementi evidenziati dall'analisi della regione superficiale della base bianca sono: Ti e Cr con tracce di Zr, Ag, Ni e Cu. L'analisi composizionale del rivestimento indica Cu e Zn come componenti maggioritari (> 95% at.) omogeneamente distribuiti.

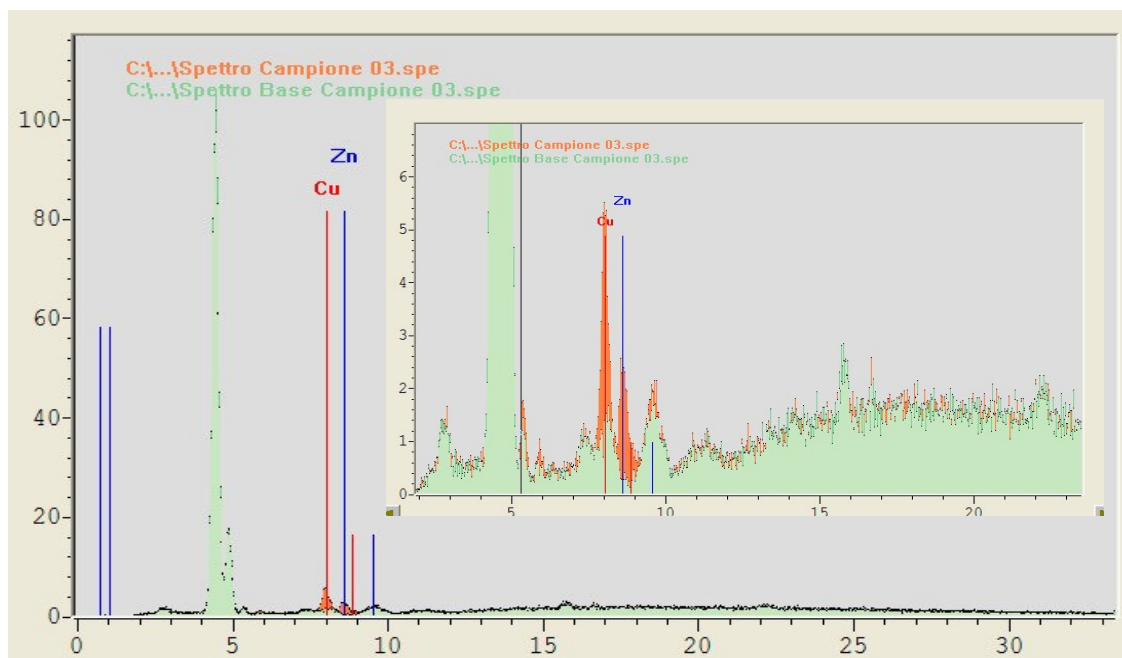


Figura 32: a titolo di esempio, due spettri registrati sul campione 03 utilizzati per analizzare la composizione del rivestimento metallico (Cu e Zn).

Campione 02

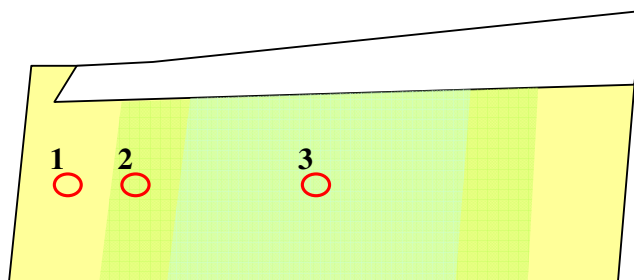


Figura 33: rappresentazione schematica del campione 02.

In tutti i campioni le percentuali di Cu e Zn riportate hanno un valore indicativo, data la sottigliezza dello spessore metallico analizzato. Nel punto 1 (figura 33) il rivestimento è risultato essere troppo sottile per poter calcolarne la composizione relativa. In questo

campione come nei successivi, il valore del coefficiente di variazione percentuale (C.O.V. %) aumenta al diminuire dello spessore.

Punto 1	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,007	-	-
Deviazione Standard	0.002	-	-
C.O.V. %	29.45	-	-
Range	0.004	-	-
Min	0.005	-	-
Max	0.009	-	-
N° misure	5	-	-

Punto 2	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,014	62.49	37.51
Deviazione Standard	0.001	4.053	4.053
C.O.V. %	6.03	6.49	10.80
Range	0.002	9.43	9.43
Min	0.013	57.8	32.7
Max	0.015	67.3	42.2
N° misure	5	5	5

Punto 3	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,023	64.37	35.63
Deviazione Standard	0.002	2.381	2.381
C.O.V. %	8.25	3.70	6.68
Range	0.005	4.62	4.62
Min	0.021	62.5	32.9
Max	0.026	67.1	37.5
N° misure	5	5	5

Campione 03

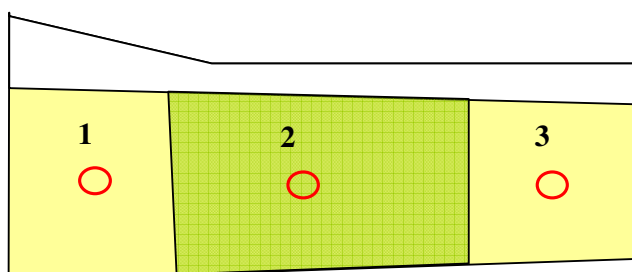


Figura 34: rappresentazione schematica del campione 03.

Punto 1	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,041	67.56	32.44
Deviazione Standard	0.002	1.864	1.864
C.O.V. %	3.88	2.76	5.74
Range	0.004	5.27	5.27
Min	0.039	65.0	29.8
Max	0.043	70.2	35.0
N° misure	5	5	5

Punto 2	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,051	64.88	35.12
Deviazione Standard	0.002	1.231	1.231
C.O.V. %	4.23	1.90	3.51
Range	0.005	3.10	3.10
Min	0.047	63.0	33.9
Max	0.052	66.1	37.0
N° misure	5	5	5

Punto 3	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,027	71.14	28.86
Deviazione Standard	0.002	1.656	1.656
C.O.V. %	7.08	2.33	5.74
Range	0.005	4.28	4.28
Min	0.025	69.1	26.6
Max	0.031	73.4	30.9
N° misure	5	5	5

Campione 04

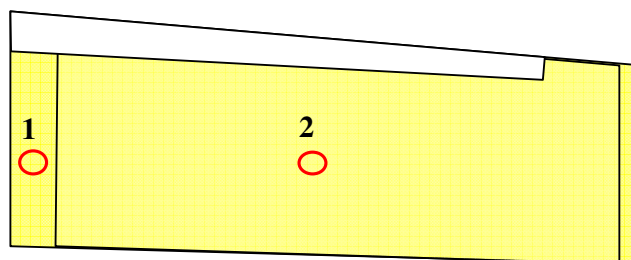


Figura 35: rappresentazione schematica del campione 04.

L'esiguo spessore del rivestimento, vicino ai limiti operativi strumentali, non ha permesso la determinazione delle percentuali relative di Cu e Zn e rende incerta l'affidabilità del valore di misura.

Punto 1	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,006	-	-
Deviazione Standard	0.001	-	-
C.O.V. %	14.97	-	-
Range	0.002	-	-
Min	0.005	-	-
Max	0.07	-	-
N° misure	5	0	0

Punto 2	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)			
Media	0,002	-	-			
Deviazione Standard	0.001	-	-			
C.O.V. %	27.11	-	-			
Range	0.002	-	-			
Min	0.0001	-	-			
Max	0.003	- </tr <tr> <td>N° misure</td> <td>5</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr>	N° misure	5	0	0
N° misure	5	0	0			

Campione 05

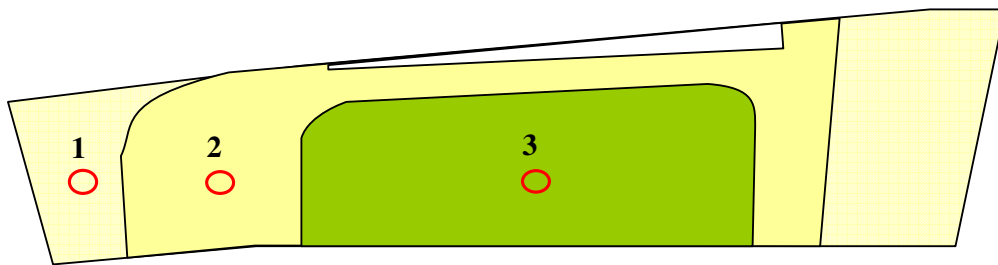


Figura 36: rappresentazione schematica del campione 05.

Anche per questo campione, nel punto 1 (figura 36) non è stato possibile determinare la composizione relativa .

Punto 1	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,005	-	-
Deviazione Standard	0.002	-	-
C.O.V. %	39.55	-	-
Range	0.004	-	-
Min	0.002	-	-
Max	0.006	-	-
N° misure	5	0	0

Punto 2	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,015	67.22	32.78
Deviazione Standard	0.002	5.890	5.890
C.O.V. %	15.78	8.76	17.97
Range	0.006	13.6	13.6
Min	0.012	60.4	26.0
Max	0.018	74.0	39.6
N° misure	5	5	5

Punto 3	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0,025	61.04	38.96
Deviazione Standard	0.002	2.444	2.444
C.O.V. %	8.22	4.00	6.27
Range	0.005	5.27	5.27
Min	0.022	58.8	35.9
Max	0.027	64.1	41.2
N° misure	5	5	5

Campione 06

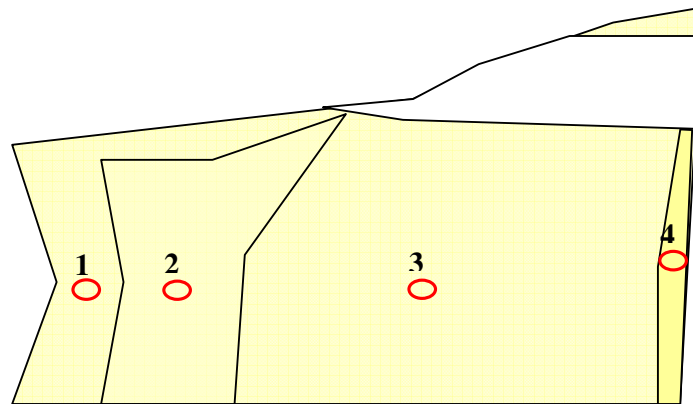


Figura 37: rappresentazione schematica del campione 06.

Analogamente al campione 04, non sono state notate significative differenze tra lo spettro della base e quelle del campione rivestito. Non è stato possibile determinare la composizione relativa dello strato metallico.

Punto 1	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0.001	-	-
Deviazione Standard	0.000	-	-
C.O.V. %	37.07	-	-
Range	0.001	-	-
Min	0.001	-	-
Max	0.002	-	-
N° misure	5	0	0

Punto 2	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0.003	-	-
Deviazione Standard	0.001	-	-
C.O.V. %	27.14	-	-
Range	0.002	-	-
Min	0.003	-	-
Max	0.005	-	-
N° misure	5	0	0

Punto 3	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0.009	-	-
Deviazione Standard	0.001	-	-
C.O.V. %	8.18	-	-
Range	0.002	-	-
Min	0.008	-	-
Max	0.010	-	-
N° misure	5	0	0

Punto 4	CuZn (μm)	Cu (%)	Zn (%)
Media	0.007	-	-
Deviazione Standard	0.001	-	-
C.O.V. %	12.71	-	-
Range	0.002	-	-
Min	0.006	-	-
Max	0.008	-	-
N° misure	5	0	0

Lo strumento rileva uno spessore minore nel punto 1 rispetto al punto 2 contrariamente a quanto suggerirebbe l'osservazione visiva. Questo fatto può essere spiegato con il fatto che ci troviamo, come già evidenziato, in un campo di spessori al limite della rilevabilità strumentale.

Il primo metallo prezioso depositato su pelle (sempre bianca verniciata) è stato argento; tali campioni sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e microsonda EDS (si veda paragrafo 2.6). Questa metodica è stata scelta per poter compiutamente descrivere la morfologia della superficie rivestita ed identificare le zone di discontinuità del deposito in scala submicrometrica. L'analisi EDS ha permesso di definire con buona attendibilità l'assenza di impurezze in concentrazione >1% in peso.

Si preleva circa 1 cm² di tessuto dal campione fornito, per non sovraccaricare il sistema di evacuazione del microscopio.

Le micrografie sono acquisite per buona parte utilizzando elettroni retrodiffusi, per facilitare la visione del contrasto e quindi dei difetti.

In figura 38, 39 e 40 è possibile osservare tre coppie di micrografie (elettroni secondari a sinistra, elettroni retrodiffusi a destra) mostrano in dettaglio i difetti già apprezzabili ad attento esame visivo: la terza coppia mostra un foro nel substrato.

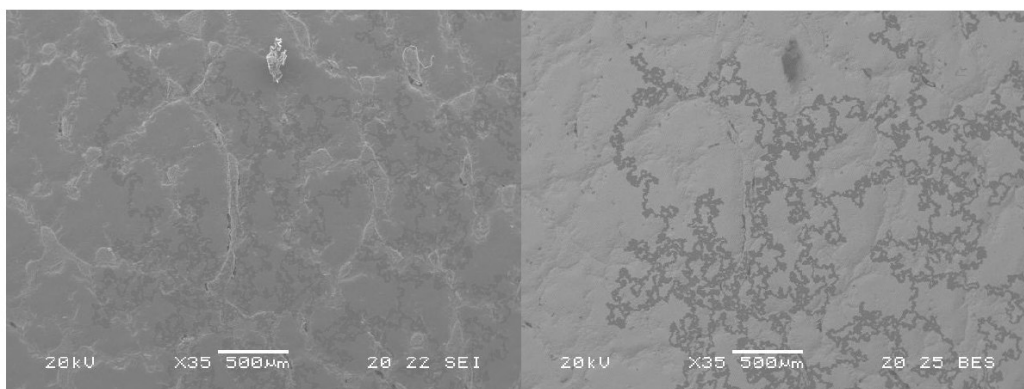


Figura 38: micrografie del deposito di argento su pelle; elettroni secondari a sinistra, retrodiffusi a destra.

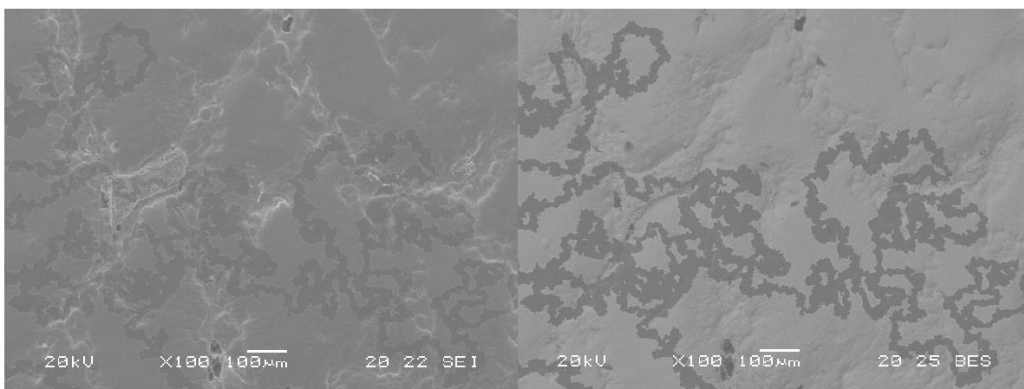


Figura 39 micrografie del deposito di argento su pelle; elettroni secondari a sinistra, retrodiffusi a destra.

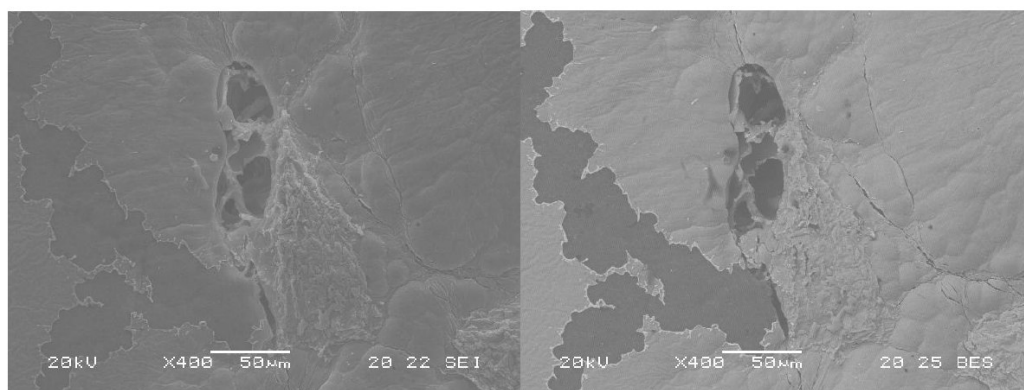


Figura 40 micrografie del deposito di argento su pelle; elettroni secondari a sinistra, retrodiffusi a destra.

In figura 41 è possibile osservare un dettaglio della zona difettosa: la pellicola metallica (zona chiara) viene lentamente consumata e si ritrae scoprendo aree sempre più estese. La struttura frattale delle zone scoperte è dovuta a microscariche elettriche causate probabilmente dall'insufficiente pulizia del substrato, dall'evacuazione insufficiente della camera e, in generale, ai parametri di deposizione non ottimizzati. In figura 41, in basso a destra, è possibile osservare gocce di metallo formatesi in seguito all'intenso riscaldamento locale provocato dalle microscariche.

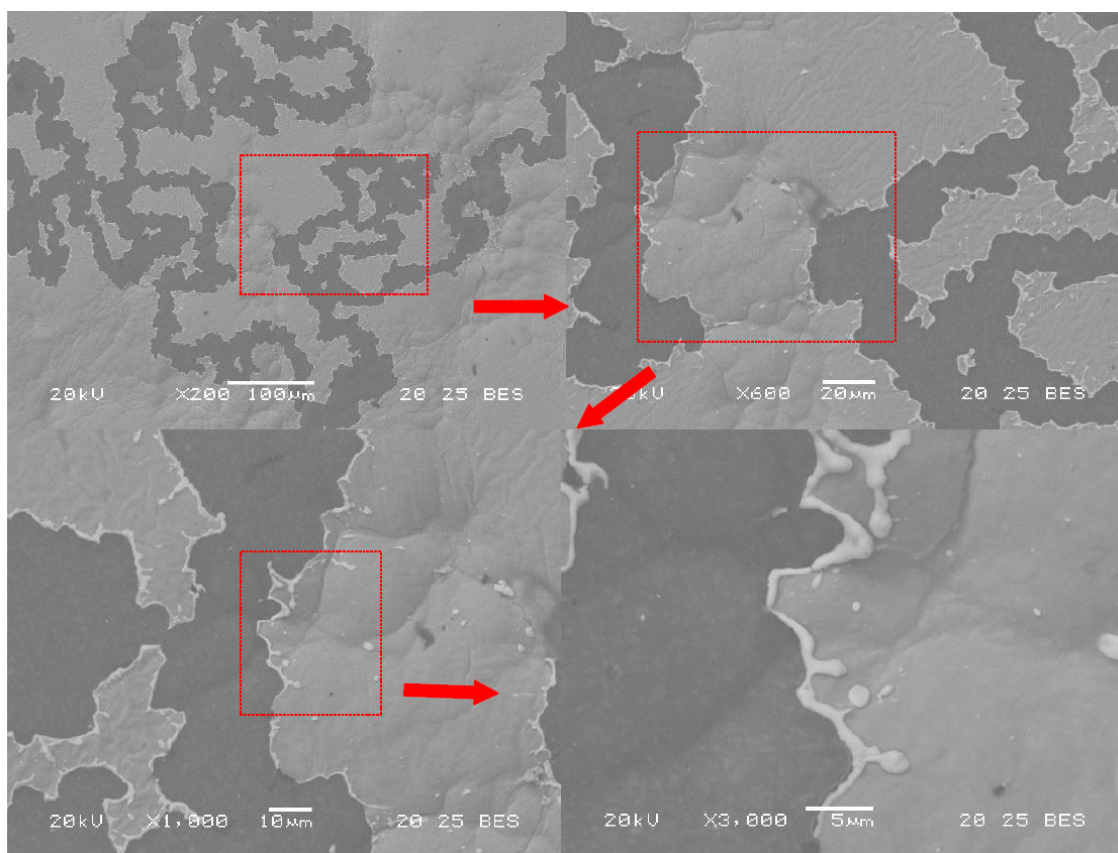


Figura 41: Dettaglio su zona difettosa.

Ulteriori difetti sono dati da “pieghe” piuttosto estese (figura 42), lungo le quali il metallo depositato si stacca dal supporto. Tali difetti sono localizzati ai margini di isole morfologicamente diverse dai lobi regolari del supporto.

L'analisi EDS non fornisce dati utili a formulare ipotesi sulla loro natura: la composizione è corrispondente a quanto emesso dal rivestimento metallico. La rimozione della pellicola non fa distinzioni in merito (figura 43), in quanto procede regolarmente.

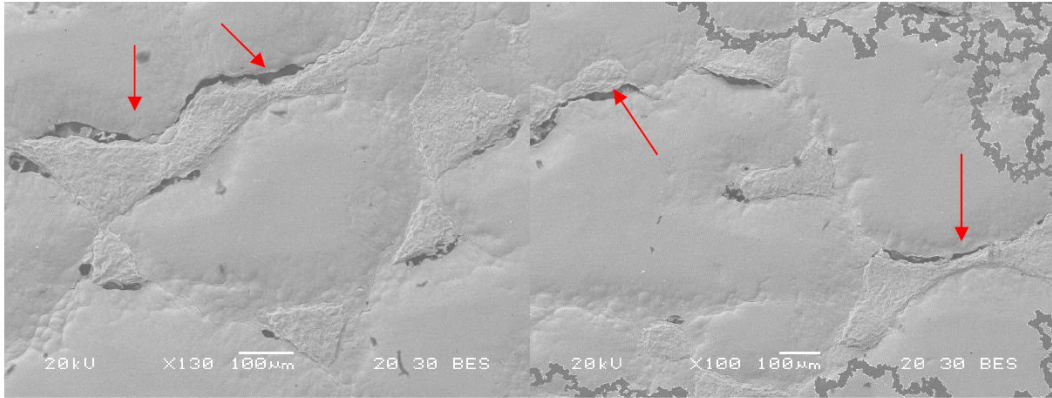


Figura 42: micrografie, ulteriori difetti.

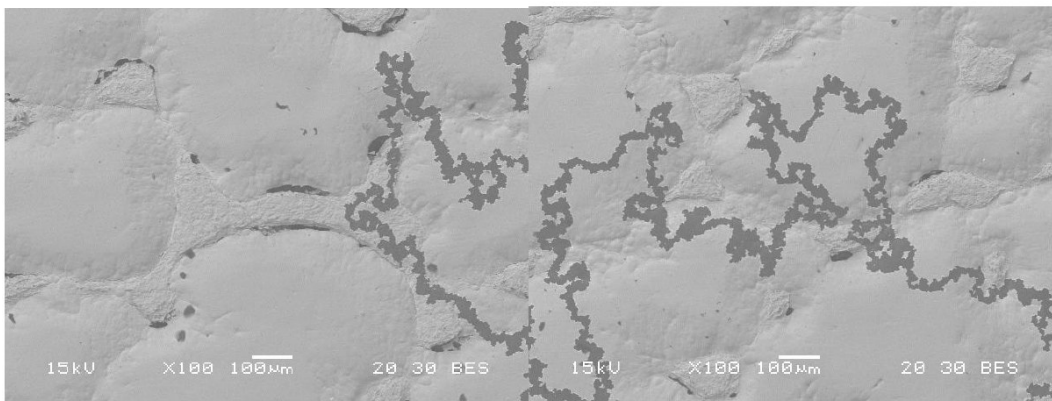


Figura 43: micrografie, ulteriori difetti.

Analisi qualitative EDS sulla pellicola metallica (figura 44, 45) e sulle superfici libere (figura 46, 47) effettuate acquisendo spettri in alta risoluzione o minimizzando il tempo morto del rivelatore, mostrano la presenza di Ti, probabilmente assorbito dal supporto.

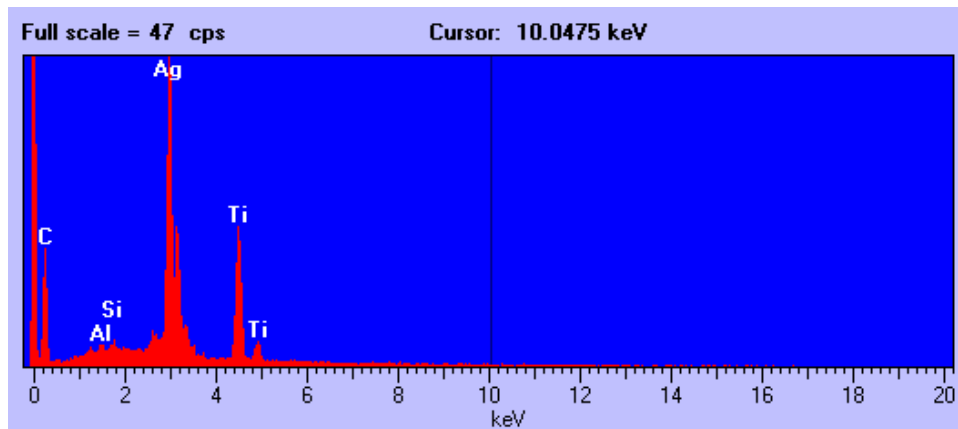


Figura 44: spettro EDS sul rivestimento metallico.

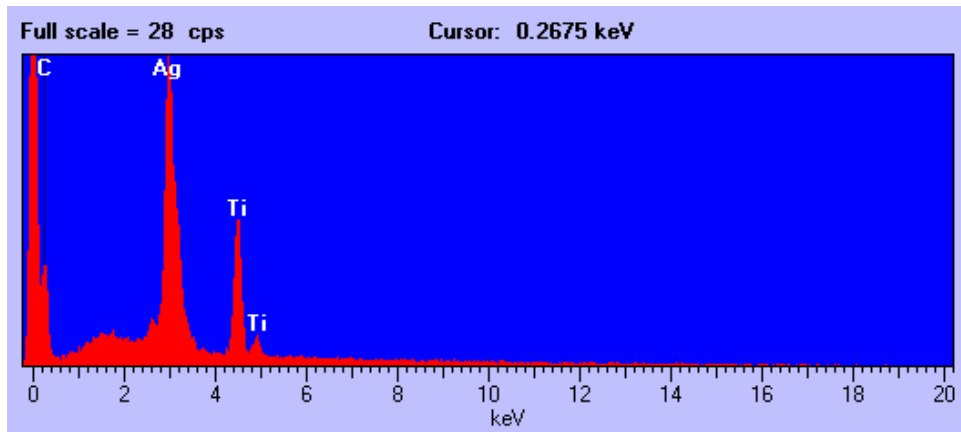


Figura 45: spettro EDS sul rivestimento metallico.

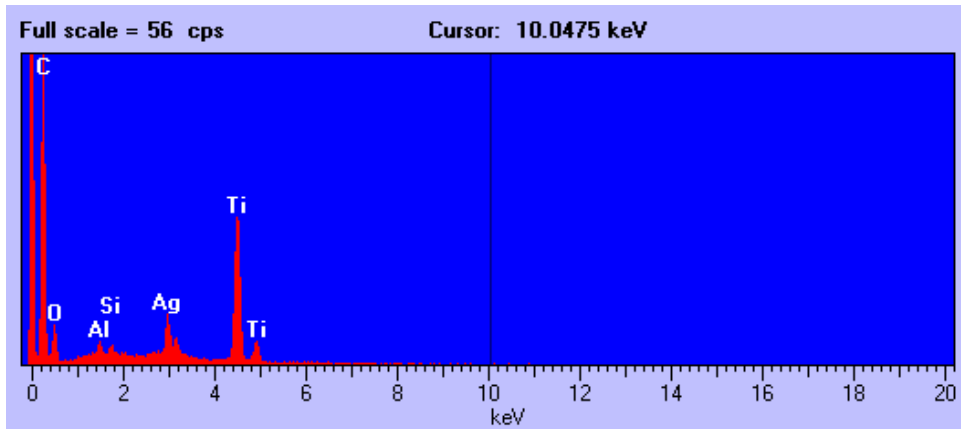


Figura 46: spettro EDS sul substrato.

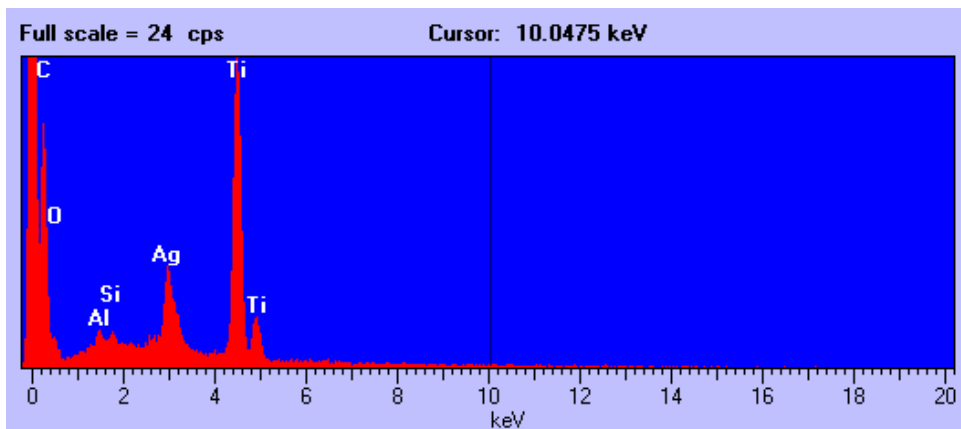


Figura 47: spettro EDS sul substrato.

Infine sono stati depositati, sempre su pelle bianca verniciata, film di oro 999.9; per tutti i campioni sono stati analizzati due punti nella zona centrale (si veda figura 48). L'analisi della composizione dei rivestimenti mediante XFR ha mostrato solo la presenza di oro.

Nel calcolo dello spessore la densità dei depositi è stata posta pari a $18,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

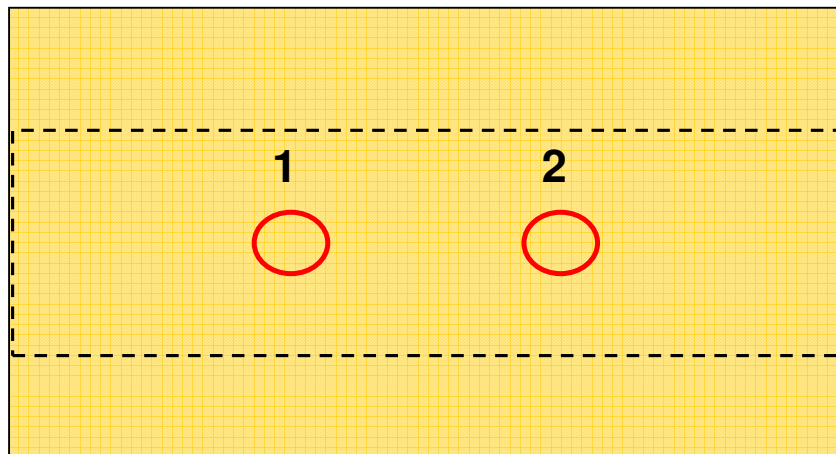


Figura 48: rappresentazione schematica dei campione ricoperti di oro; il rettangolo tratteggiato delimita la zona dove lo spessore del deposito si suppone essere massimo e più uniforme.

Nella figura sottostante (figura 49) come esempi sono riportati gli spettri XRF relativi alla pelle non rivestita, la base, e uno relativo al un deposito. Si possono notare i picchi relativi all'oro, che risulta essere l'unico componente di tutti i depositi.

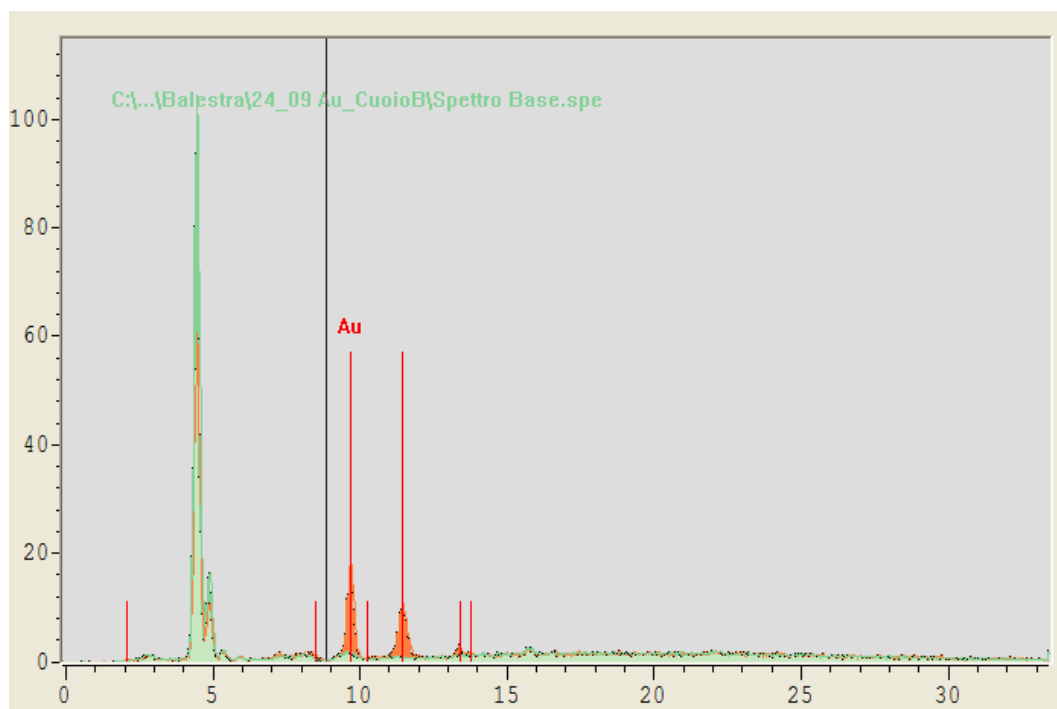


Figura 49: lo spettro XRF di un campione rivestito (arancione) e lo spettro della base (verde).

Di seguito sono riportate delle tabelle riassuntive con i risultati ottenuti per i diversi campioni analizzati.

Riferimento	Punto 1	Punto 2
Media	0.216 μm	0.215 μm
Deviazione standard	0.005 μm	0.003 μm
C.O.V. (%)	2.15	1.59
Range	0.012 μm	0.008 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.209 μm	0.212 μm
Lettura massima	0.222 μm	0.220 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 001	Punto 1	Punto 2
Media	0.188 μm	0.191 μm
Deviazione standard	0.003 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	1.43	1.25
Range	0.007 μm	0.005 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.184 μm	0.188 μm
Lettura massima	0.192 μm	0.193 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 002	Punto 1	Punto 2
Media	0.237 μm	0.232 μm
Deviazione standard	0.002 μm	0.004 μm
C.O.V. (%)	0.88	1.73
Range	0.006 μm	0.010 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.234 μm	0.226 μm
Lettura massima	0.240 μm	0.235 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 003	Punto 1	Punto 2
Media	0.118 μm	0.105 μm
Deviazione standard	0.002 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	1.80	2.20
Range	0.006 μm	0.006 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.115 μm	0.103 μm
Lettura massima	0.121 μm	0.109 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 004	Punto 1	Punto 2
Media	0.223 μm	0.216 μm
Deviazione standard	0.004 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	1.75	0.71
Range	0.009 μm	0.004 μm

Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.218 μm	0.214 μm
Lettura massima	0.227 μm	0.218 μm
Tempo	30 sec	30 sec
TEST PO 005		
	Punto 1	Punto 2
Media	0.060 μm	0.060 μm
Deviazione standard	0.001 μm	0.003 μm
C.O.V. (%)	1.85	5.40
Range	0.002 μm	0.007 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.059 μm	0.055 μm
Lettura massima	0.061 μm	0.063 μm
Tempo	30 sec	30 sec
TEST PO 006		
	Punto 1	Punto 2
Media	0.032 μm	0.025 μm
Deviazione standard	0.001 μm	0.001 μm
C.O.V. (%)	3.08	5.88
Range	0.002 μm	0.004 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.031 μm	0.024 μm
Lettura massima	0.033 μm	0.028 μm
Tempo	30 sec	30 sec
TEST PO 007		
	Punto 1	Punto 2
Media	0.018 μm	0.022 μm
Deviazione standard	0.002 μm	0.001 μm
C.O.V. (%)	8.85	4.97
Range	0.004 μm	0.003 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.016 μm	0.020 μm
Lettura massima	0.020 μm	0.023 μm
Tempo	30 sec	30 sec
TEST PO 008		
	Punto 1	Punto 2
Media	0.101 μm	0.107 μm
Deviazione standard	0.002 μm	0.001 μm
C.O.V. (%)	1.59	1.27
Range	0.003 μm	0.003 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.099 μm	0.105 μm
Lettura massima	0.103 μm	0.109 μm
Tempo	30 sec	30 sec
TEST PO 009		
	Punto 1	Punto 2
Media	0.024 μm	0.025 μm
Deviazione standard	0.001 μm	0.001 μm

C.O.V. (%)	2.43	5.01
Range	0.001 μm	0.003 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.023 μm	0.024 μm
Lettura massima	0.024 μm	0.027 μm
Tempo	30 sec	30 sec

<i>TEST PO 010</i>	Punto 1	Punto 2
Media	0.252 μm	0.253 μm
Deviazione standard	0.003 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	1.01	0.68
Range	0.006 μm	0.005 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.250 μm	0.251 μm
Lettura massima	0.256 μm	0.256 μm
Tempo	30 sec	30 sec

<i>TEST PO 011</i>	Punto 1	Punto 2
Media	0.051 μm	0.053 μm
Deviazione standard	0.001 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	1.29	3.24
Range	0.001 μm	0.005 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.050 μm	0.051 μm
Lettura massima	0.052 μm	0.056 μm
Tempo	30 sec	30 sec

<i>TEST PO 012</i>	Punto 1	Punto 2
Media	0.117 μm	0.120 μm
Deviazione standard	0.003 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	2.29	1.84
Range	0.007 μm	0.006 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.113 μm	0.117 μm
Lettura massima	0.120 μm	0.123 μm
Tempo	30 sec	30 sec

<i>TEST PO 013</i>	Punto 1	Punto 2
Media	0.298 μm	0.299 μm
Deviazione standard	0.003 μm	0.003 μm
C.O.V. (%)	1.15	1.05
Range	0.009 μm	0.009 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.295 μm	0.294 μm
Lettura massima	0.304 μm	0.303 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 014	Punto 1	Punto 2
Media	0.125 μm	0.128 μm
Deviazione standard	0.002 μm	0.001 μm
C.O.V. (%)	1.75	1.00
Range	0.005 μm	0.003 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.122 μm	0.126 μm
Lettura massima	0.127 μm	0.130 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 015	Punto 1	Punto 2
Media	0.105 μm	0.102 μm
Deviazione standard	0.000 μm	0.001 μm
C.O.V. (%)	0.21	1.21
Range	0.001 μm	0.003 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.105 μm	0.101 μm
Lettura massima	0.106 μm	0.104 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 016	Punto 1	Punto 2
Media	0.181 μm	0.184 μm
Deviazione standard	0.003 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	1.52	1.21
Range	0.007 μm	0.006 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.177 μm	0.181 μm
Lettura massima	0.184 μm	0.187 μm
Tempo	30 sec	30 sec

TEST PO 017	Punto 1	Punto 2
Media	0.071 μm	0.084 μm
Deviazione standard	0.001 μm	0.002 μm
C.O.V. (%)	2.00	2.57
Range	0.004 μm	0.005 μm
Numero di letture	5	5
Lettura minima	0.069 μm	0.082 μm
Lettura massima	0.073 μm	0.087 μm
Tempo	30 sec	30 sec

Alcuni campioni della serie TEST PO, messi a confronto con un campione, chiamato “Riferimento”, che presentava caratteristiche estetiche soddisfacenti, sono risultati avere un aspetto opalescente. Per ricercare le cause di tale fenomeno sono state eseguite delle analisi con il microscopio a forza atomica (AFM, si veda paragrafo 2.4) sui campioni ritenuti più significativi.

Il deposito sul campione “Riferimento” al microscopio ottico presentava una superficie a isole di forma irregolare, su cui sono state condotte le analisi AFM.

Come si può notare dalle immagini riportate di seguito (figure 50, 51) e dai profili evidenziati nelle immagini bidimensionali (figure 52, 53), le singole isole hanno una superficie lievemente ondulata con poche particelle di forma pressoché sferoidale delle dimensioni massime di 1 μm di larghezza e 90 nm di altezza. Fatta eccezione per la presenza delle particelle sferoidali, il film sottile pare ricalcare perfettamente la morfologia del substrato non aver subendo deformazioni ulteriori; è possibile, perciò, asserire che queste immagini rappresentano anche la morfologia del substrato che non sembra essere stato alterato in seguito alla deposizione.

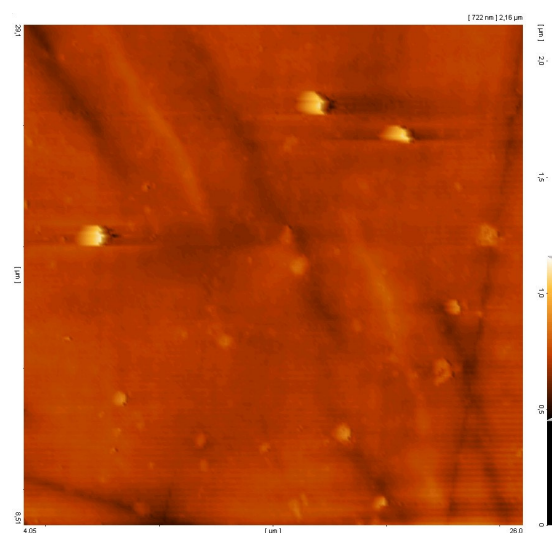


Figura 50: Immagine 2D di circa 20 μm di lato del Campione “Riferimento”.

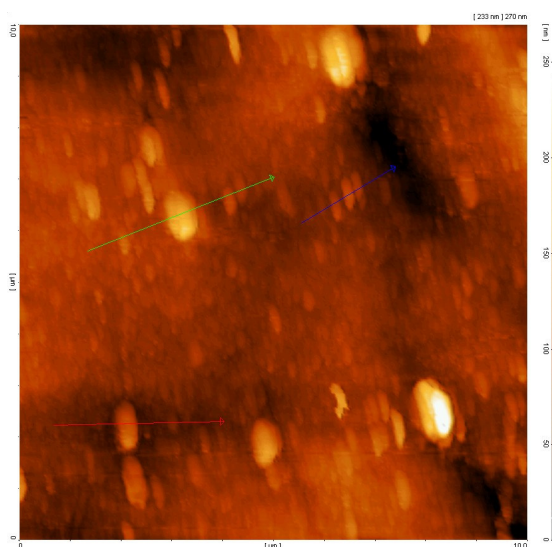


Figura 51: Immagine 2D di 10 μm di lato del Campione “Riferimento” dove sono evidenziati con frecce colorate i profili della figura successiva.

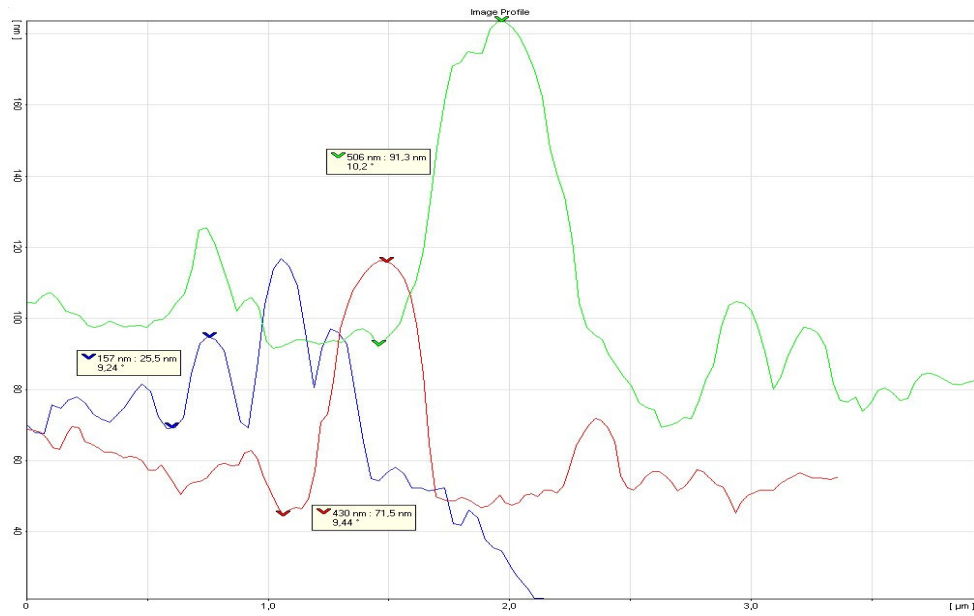


Figura 52: Profili immagine di 10 μm di lato Campione “Riferimento”.

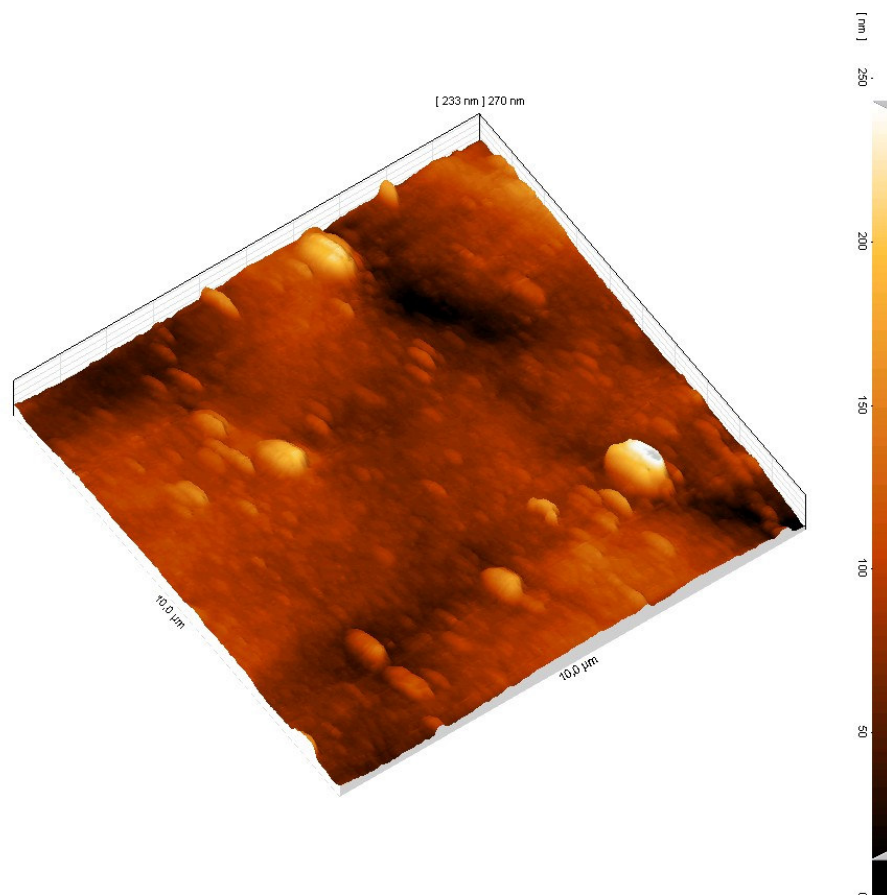


Figura 53: Immagine 3D di 10 μm di lato del Campione “Riferimento”.

In alcuni campioni della serie, diversamente da quanto osservato nel campione “Riferimento”, parte della superficie risultava molto indurita, con aspetto opalescente. Come esempio sono

riportate le immagini AFM relative alla parte non ricoperta del campione denominato TEST PO 001. Le analisi hanno evidenziato una struttura più complessa ed articolata su una scala di grandezza minore, con ondulazioni di circa 40 nm di altezza (figura 54, 55, 56). Il fenomeno che ha prodotto questo deterioramento della superficie è imputabile, con ogni probabilità, all'eccessivo riscaldamento subito dalla pelle durante il processo di deposizione.

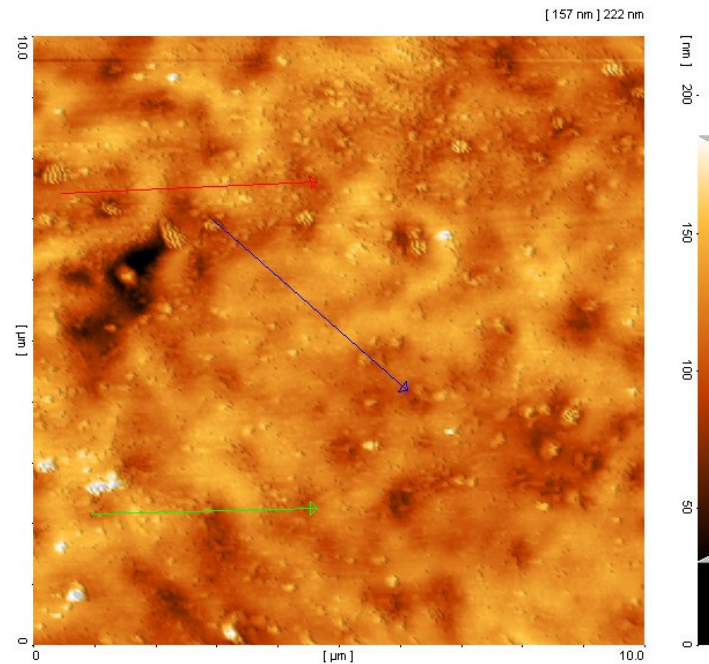


Figura 54: Immagine 2D di 10 µm di lato di una zona non rivestita del campione TEST PO 001, dove sono evidenziati con frecce colorate i profili della figura successiva.

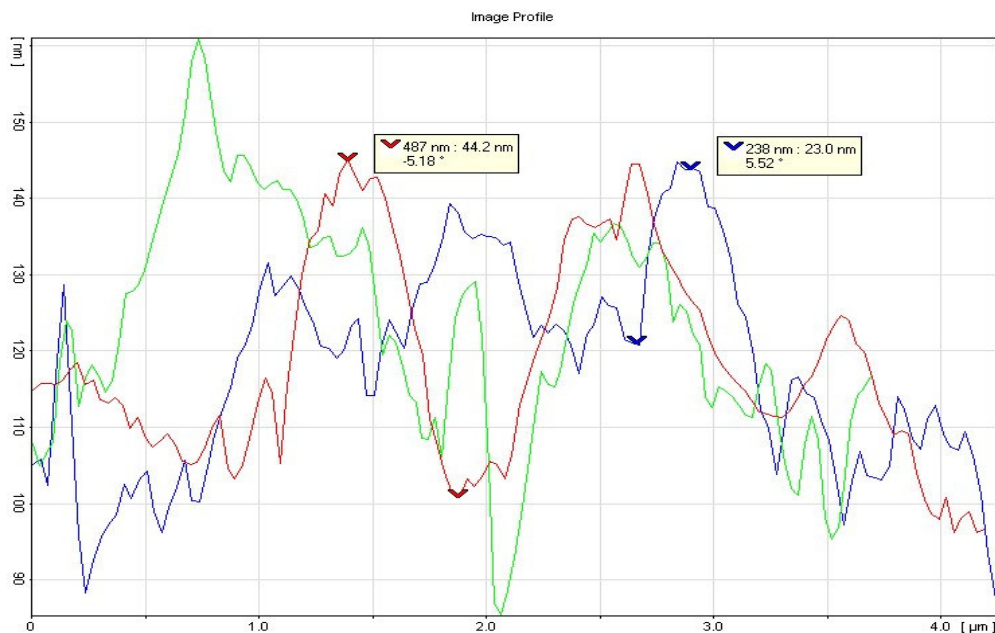


Figura 55: Profili immagine di 10 µm di lato Campione TEST PO 001.

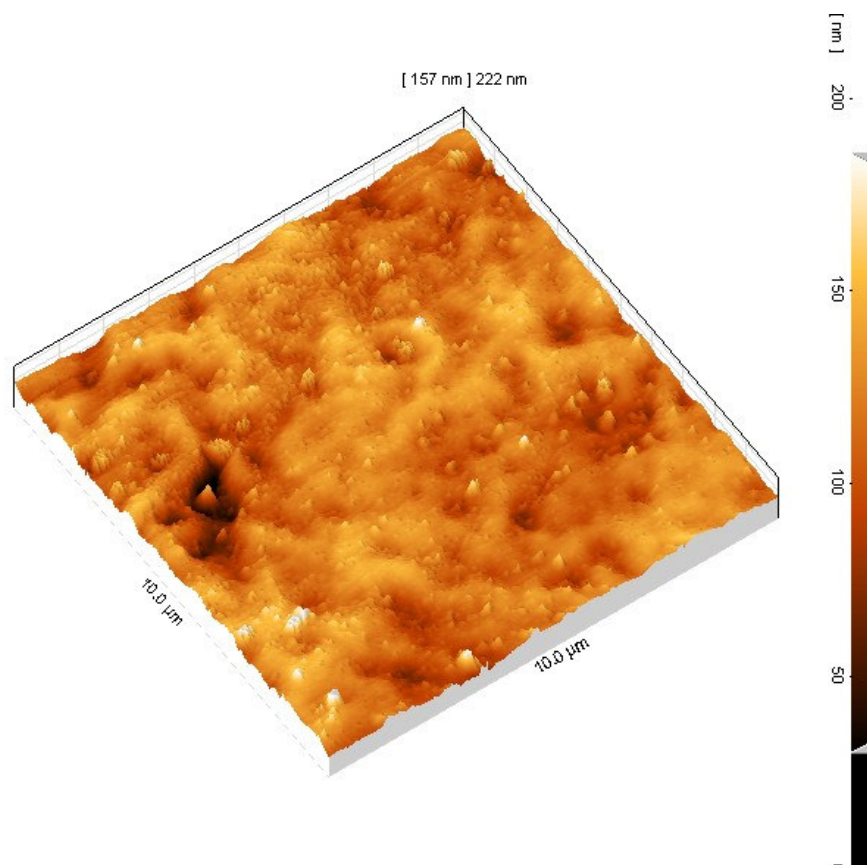


Figura 56: Immagine 3D di 10 µm di lato del Campione TEST PO 004

Anche nel caso del campione TEST PO 004, analogamente al precedente, è stato riscontrato un aspetto opalescente attribuibile al corrugamento della superficie. Le immagini AFM riportate di seguito (figure 57, 58, 59, 60, 61, 62) riguardano la zona rivestita del campione; come si può notare, è presente una struttura a pieghe le cui dimensioni sono molto maggiori rispetto a quanto osservato nella pelle tal quale: circa 600÷800 nm di larghezza e 350÷600 nm di altezza. La causa di questa particolare morfologia è, come già detto, presumibilmente dovuta all'eccessivo riscaldamento del substrato durante il processo di deposizione: la vernice, con la quale è ricoperta la pelle, è sottoposta a dilatazione in fase di deposizione e a restringimento al termine del processo quando viene riportata alla temperatura ambiente; il film metallico, non potendo seguire tale ritiro, si corruga e si flette con conseguente raggrinzimento.

Inseguito a tali constatazioni, la ditta costruttrice dell'impianto industriale ha proceduto con la modifica dei parametri di processo, facendo in modo che il substrato non si riscaldasse eccessivamente in fase di deposizione.

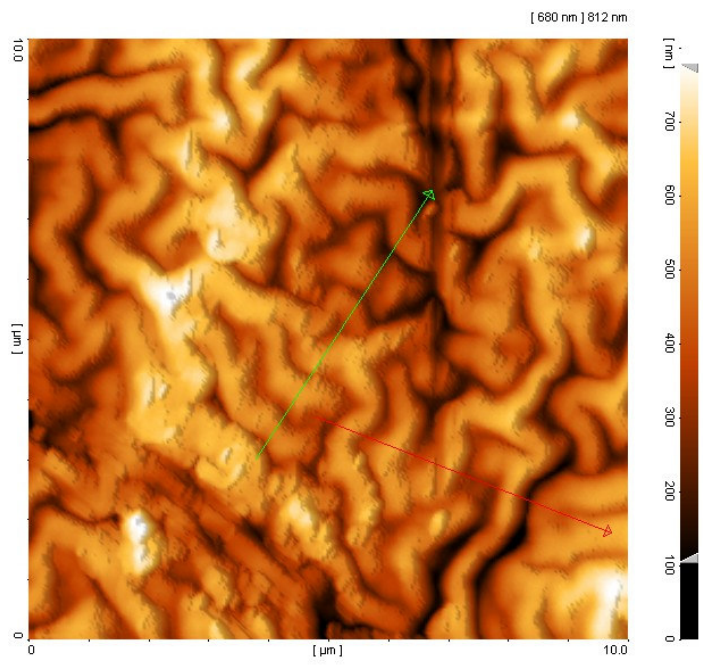


Figura 57: Immagine 2D di 10 μm di lato del Campione TEST PO 004 dove sono evidenziati con frecce colorate i profili della figura successiva.

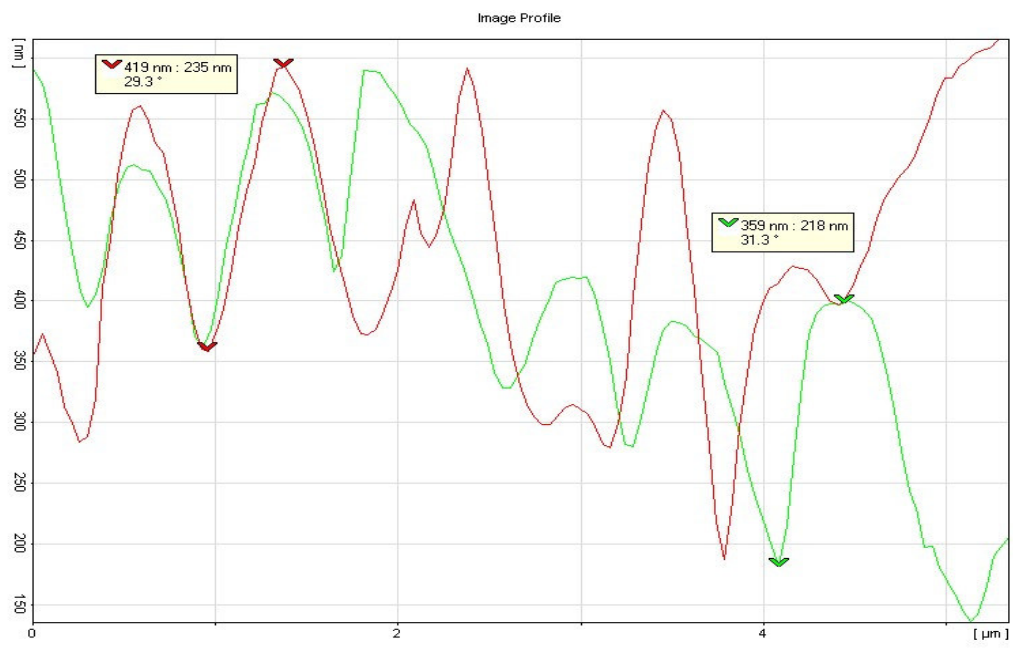


Figura 58: Profili immagine di 10 μm di lato Campione TEST PO 004.

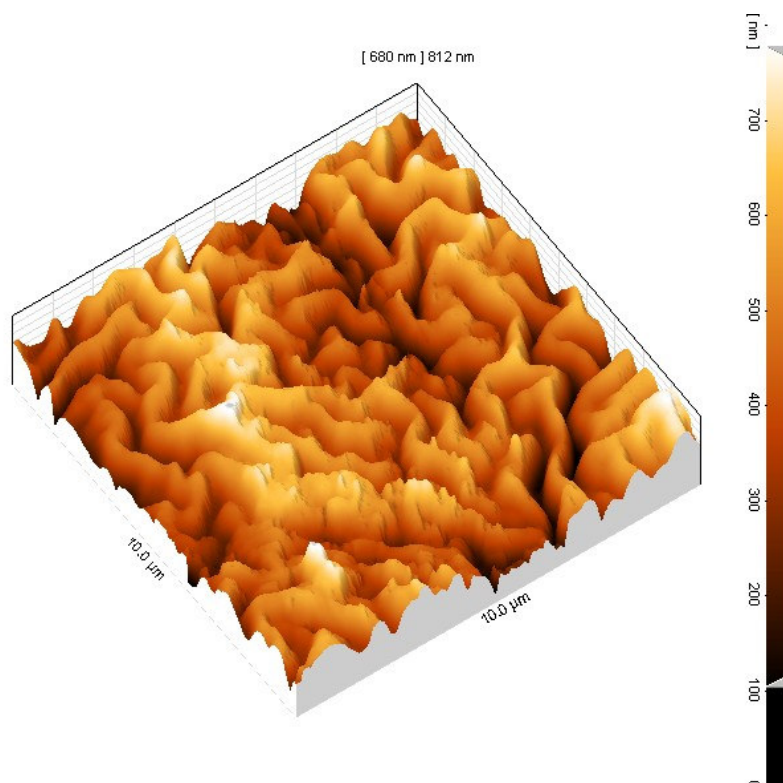


Figura 59: Immagine 3D di 10 μm di lato del Campione TEST PO 004.

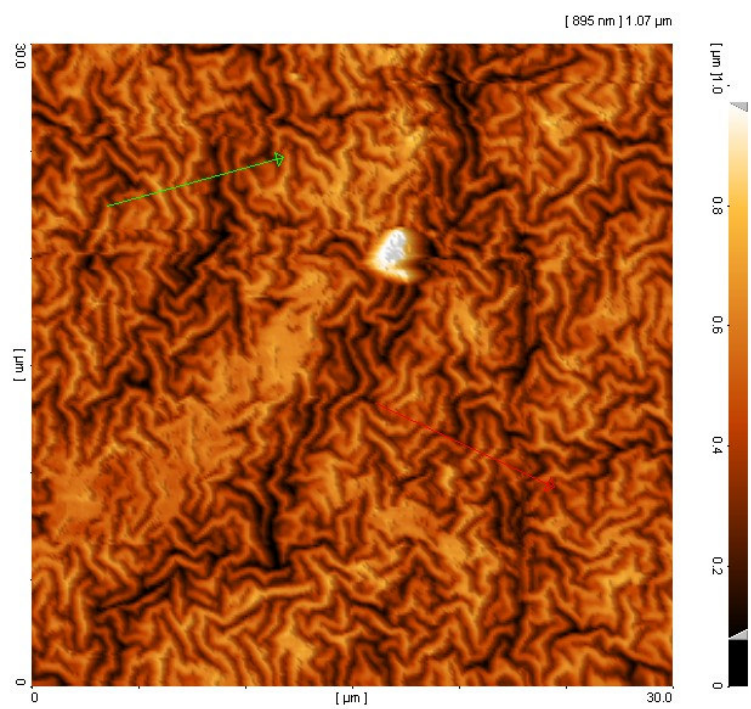


Figura 60: Immagine 2D di 30 μm di lato del Campione TEST PO 004 dove sono evidenziati con frecce colorate i profili della figura successiva.

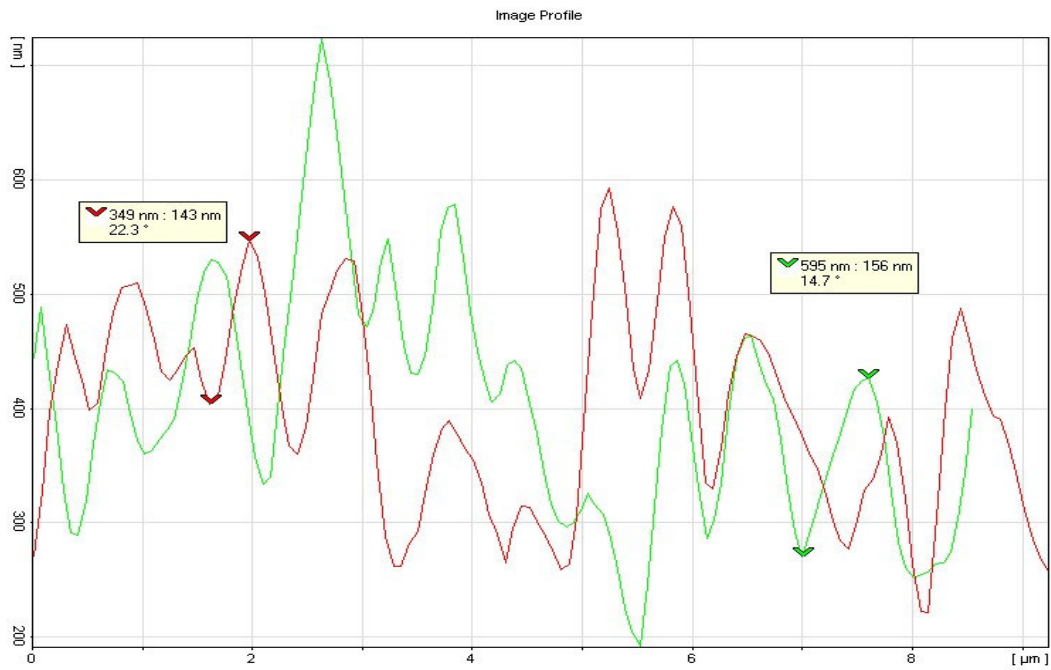


Figura 61: Profili immagine di 30 μm di lato Campione TEST PO 004.

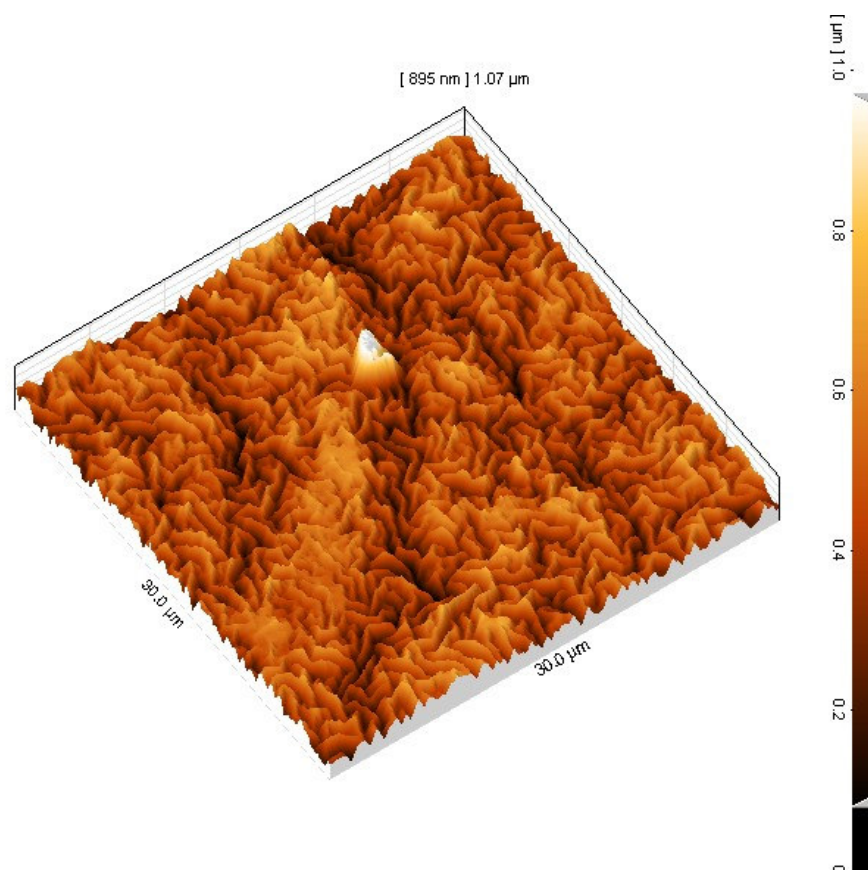


Figura 62: Immagine 3D di 30 μm di lato del Campione TEST PO 004.

3.2 Nuova tipologia di pelle

I dirigenti della ditta Laurum Spa decisero di affidare allo IENI-CNR il compito di studiare ed ottimizzare il processo di deposizione di film sottili di oro (999.9) su un nuovo tipo di pelli che, in seguito alle prove effettuate, si sono rivelate molto più adatte ad essere ricoperte dal metallo prezioso rispetto a quelle utilizzate in precedenza. In particolare lo studio (tuttora in corso) è stato principalmente focalizzato sul problema dell'adesione e sul colore del ricoprimento.

Riguardo alla natura delle nuove pelli non è concesso dir molto, si sappia però che, di fatto, rispetto alle precedenti queste subiscono un migliore degasaggio prima della deposizione minimizzando così la presenza di impurità e gas in camera da vuoto ed, inoltre, sono ricoperte da un strato intermedio di un altro materiale che permette una migliore adesione e colore del film di oro.

Come già detto nel paragrafo 2.2, per rendere più semplice e meno dispendioso la messa a punto dell'apparato di deposizione industriale si è operato con uno strumento da laboratorio (uno sputter-coater), molto più piccolo, più economico e semplice da adoperare rispetto allo strumento industriale. Pur non essendoci relazione con la caratteristica pressione-corrente dell'apparato strumentale industriale, lavorare con lo sputter-coater in laboratorio è utile per verificare con discreta approssimazione i cambiamenti, indotti dalla variazione di pressione e corrente, sulle proprietà di adesione e colore dei film depositati.

Come target, sono stati utilizzati due lamine sottili (0.5 mm) di oro rosso e di oro bianco forniti dalla ditta Laurum Spa senza averne alcuna indicazione precisa sulla composizione.

3.3 Curve di crescita.

Come spiegato nel paragrafo 2.2, per prima cosa con lo sputter coater presente allo IENI-CNR si sono costruite delle curve spessore contro corrente.

In letteratura le rese di sputtering relative all'oro (come anche all'argento) risultano piuttosto elevate, pertanto si è ridotto l'intervallo operativo a correnti relativamente modeste (10 ÷ 40 mA), in modo da non attaccare in profondità il catodo e limitarne la vita lavorativa utile. La pressione dell'argo, che alimenta la scarica a bagliore, è stata regolata in modo da essere la più bassa possibile, e tale da garantire la stabilità delle condizioni del plasma (in particolare la corrente); più esattamente, con il fine di ottenere film di colore paragonabile a quello del target di origine, si è mantenuta la pressione di tutte le deposizioni a 4×10^{-3} mbar.

Come è possibile osservare nella figura 63, i punti sperimentali vengono interpolati con buona approssimazione da una funzione lineare.

Target: ORO BIANCO, tempo di deposizione 16 min		
Corrente imposta (mA)	Media (nm)	Deviazione standard (nm)
10	60	5
20	135	5
30	230	5
40	305	10

Target: ORO ROSSO, tempo di deposizione 16 min		
Corrente imposta (mA)	Media (nm)	Deviazione standard (nm)
5	30	5
20	90	5
30	120	10
40	260	10

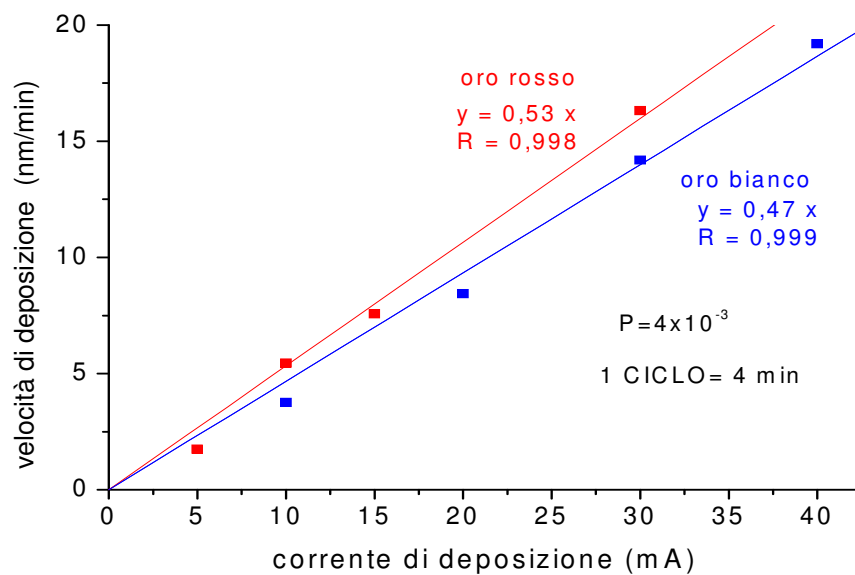


Figura 63: velocità di deposizione contro la corrente impostata.

3.4 Pulizia e prove di adesione

Come già anticipato, le deposizioni eseguite su questo nuovo tipo di pelle hanno dato risultati molto migliori rispetto a quelle eseguite sulle pelli precedenti . In particolare, si sono notati eccellenti risultati di adesione (testati con scotch tape test) già dalle prime prove eseguite depositando oro rosso e oro bianco sulla pelle pulita sommariamente con alcool isopropilico. Inoltre, al contrario dei film depositati sulle pelli di altro tipo, il colore dei film è compatibile con quello del target (figura 64).

I substrati prima della deposizione hanno subito una pulizia superficiale con sostanze diverse riportate nella seguente tabella:

nome campione	trattamento di superficie (pulizia)
B1; B2	nessuno
B3; B4	EtOH assoluto
B5; B6	trielina
B7; B8	acetone
B11; B12	microonde (300 W; 5 min)

Tutti i campioni sono stati puliti inoltre con il panno blu e l'aria compressa.

L'unica incompatibilità della pelle con la pulizia è stata riscontrata per quella effettuata in forno a microonde in quanto si sono formate vistose grinze sulla superficie (figura 65). Il tentativo di sfruttare questo tipo di pulizia è stato motivato dalla pura curiosità di verificare sperimentalmente se i residui organici sulla superficie della pelle (che si ricorda essere ricoperta da un materiale metallico che fa da intermedio tra la pelle ed il film di oro).

Tutte le deposizioni sono state eseguite con l'intento di ottenere film di oro bianco dello spessore di circa 100 nm. Le condizioni sperimentali sono state: corrente 30 mA, pressione 5×10^{-3} mBar, 8 minuti.

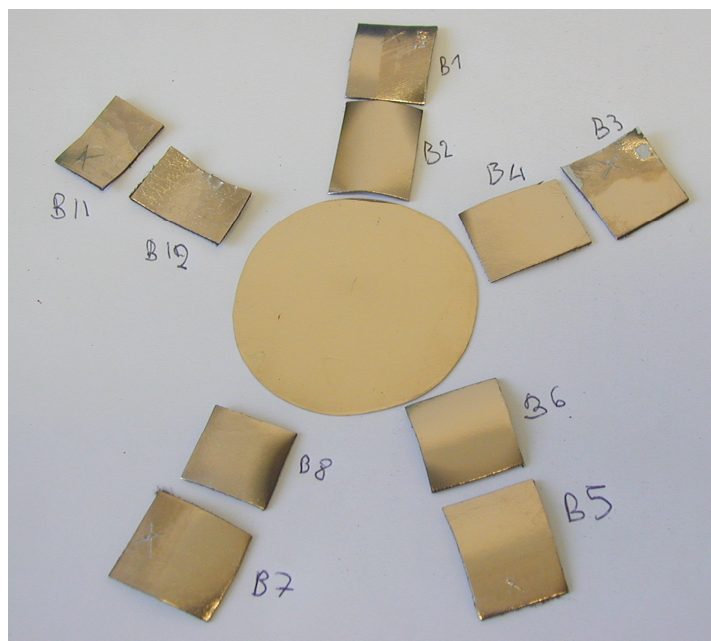


Figura 64: i campioni B1, B3, B5, B7 e B11 hanno già subito il tape test.

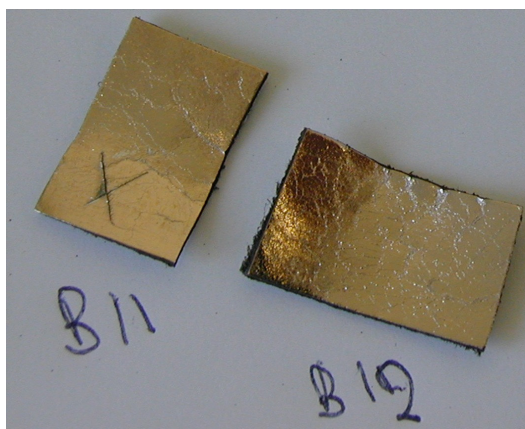


Figura 65: si notano evidenti grinze sul substrato dovute alla pulizia con forno a microonde.

I campioni B2, B4, B6; B8 e B12, prima della prova tape test, sono stati posti in forno a 70 °C per circa 4 ore. Dopo il trattamento termico non si sono notate variazioni sul colore dei depositi.

Scotch Tape test

I risultati del “X cut test” sono sorprendenti su tutti i campioni sottoposti alla prova, anche applicando con forza il nastro adesivo, l’adesione nella maggior parte dei casi è perfetta (solo un campione fa eccezione). Analisi al microscopio ottico hanno dimostrato come il deposito, anche dove più sensibile perchè inciso, rimanga ben fisso al substrato (figura 66).

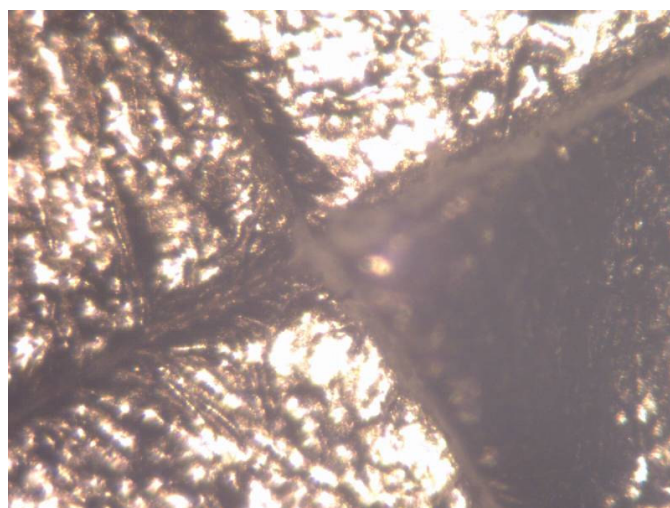


Figura 66: fotografia scattata al microscopio ottico (4x).

3.5 Prove sperimentali presso ditta Laurum Spa

Sono state eseguite delle prove di ricoprimento di pellame con oro con lo strumento presente presso la ditta Laurum Spa; per ogni deposizione, sono stati fissati al tamburo tre vetrini porta-oggetti preparati appositamente per la misura dello spessore con il profilometro (si veda paragrafo 2.4) disposti lungo una linea verticale, parallela alla faccia del target.

Sono state condotte cinque deposizioni, nelle condizioni riportate qui di seguito.

	Corrente (A)	Voltaggio (V)	Potenza (kW)	Pressione (mbar)
I° ciclo	0.61÷0.59	450÷464	0.24	$3.4\div 2.8\times 10^{-3}$
II° ciclo	0.50	440	0.19	$3.6\div 2.7\times 10^{-3}$
III° ciclo	0.70	465÷471	0.29	$3.8\div 2.7\times 10^{-3}$
IV° ciclo	0.39	430÷433	0.15	$3.7\div 2.7\times 10^{-3}$
V° ciclo	1.02÷1.00	486÷492	0.45	$3.7\times 10^{-3}\div 1.0\times 10^{-2}$

La sequenza delle potenze applicate è stata casuale, in modo da minimizzare conseguenze di eventuali fluttuazioni nelle prestazioni del magnetron.

Le condizioni comuni a tutte le deposizioni sono:

- durata di deposizione 25 minuti;
- velocità del tamburo: 200 giri/minuto;
- flusso di argon: 15 sccm.

Misure degli spessori

Gli spessori dei depositi sono stati misurati direttamente, con il profilometro a nostra disposizione. Per ogni vetrino si sono acquisite quattro letture. Si riportano i risultati in tabella:

Posizione	Potenza (kW)	Spessore (nm)	Deviazione standard (nm)	Spessore medio (nm)	Deviazione standar (nm)
Alto	0.24	75	5	85	10
Medio	0.24	90	5		
Basso	0.24	90	5		
Alto	0.19	75	5	70	10
Medio	0.19	80	5		
Basso	0.19	60	5		
Alto	0.29	95	15	100	15
Medio	0.29	110	5		
Basso	0.29	85	110		
Alto	0.15	55	10	50	5
Medio	0.15	55	5		
Basso	0.15	45	5		
Alto	0.45	120	5	125	15
Medio	0.45	140	15		
Basso	0.45	110	15		

Si illustrano le misure nei grafici allegati: il primo grafico (figura 67) mostra, per ciascun valore di potenza, la media delle quattro misure di spessore elencate in tabella. Nel secondo (figura 68) si riportano le medie delle dodici misure per ciascuna potenza applicata al magnetron.

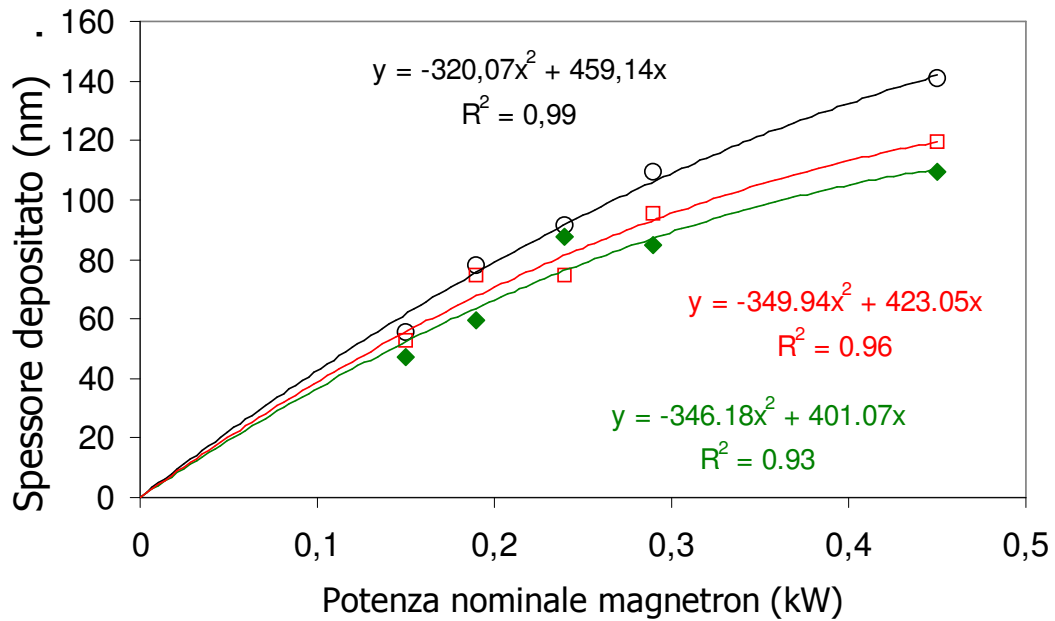


Figura 67: spessore del deposito, calcolato come media degli spessori ottenuti per ogni deposizione, in funzione della potenza applicata ad ogni deposizione; in colore verde il vetrino in basso, in rosso il vetrino in alto ed in nero il vetrino mediano.

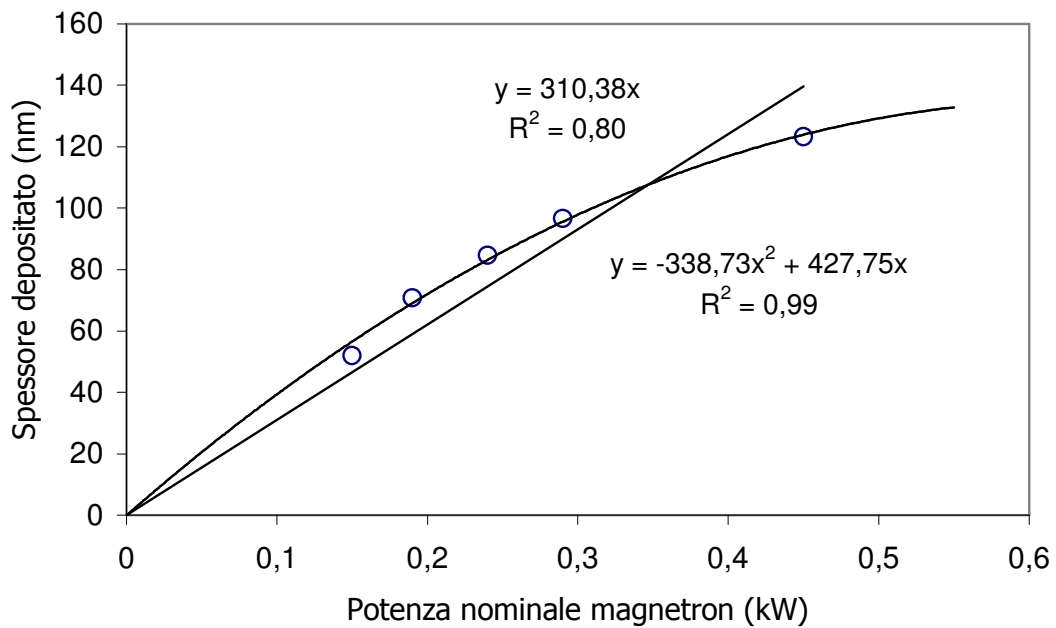


Figura 68: le medie delle dodici misure per ciascuna potenza applicata al magnetron.

Si osservano spessori medi crescenti all'aumentare della potenza applicata al magnetron; gli spessori maggiori sono stati ottenuti al centro del tamburo rispetto alle estremità.

L'andamento dello spessore in funzione della potenza applicata è ben descritto da una funzione parabolica: rispetto ad una comune retta, si ottiene una maggiore fedeltà nell'approssimazione; si notino infatti i coefficienti di correlazione lineare nel secondo grafico.

Questa forma di dipendenza funzionale è diversa da quanto rilevato in laboratorio dove è stata riscontrata una funzione di tipo lineare che era, però, relativa allo spessore in funzione della corrente a bassa pressione.

Sembra ragionevole supporre, date le frequenti menzioni in letteratura, un cambiamento della velocità di deposizione con l'invecchiamento del target: pertanto la stima dello spessore depositato dovrebbe essere controllata periodicamente, o possibilmente ad intervalli noti durante la vita del target.

Sono state fatte delle deposizioni di oro su pelle impostando la potenza del magnetron (0.30 kW) ed i tempi di deposizione (25 min) sempre costanti, variando solamente il flusso di argo introdotto in camera di deposizione.

Analogamente a quanto fatto per le precedenti deposizioni, sono stati ricoperti per volta tre vetrini soda-lime, disposti sempre sul tamburo porta campioni nelle posizioni denominate: alto, medio, basso.

Una volta iniziata la deposizione si è rilevata la pressione effettiva in camera a tempi prestabiliti (al tempo: 0 min, dopo 10 min, 20 min e 25 min).

Gli spessori dei film sono stati calcolati effettuando la media aritmetica di quattro misure effettuate su ogni campione.

A tali cambiamenti di spessore è imputabile il cambiamento di colore (in realtà distinguibile grazie all'occhio allenato dell'operatore dello strumento): a spessori più bassi corrisponde un colore più rosa, a spessori più alti, invece, un giallo più intenso e più simile a quello del target.

Prova 1	Potenza: 0.30 kW Tempo dep: 25 min	Flusso: 15 sccm			Pressioni (mBar)		Aspetto
Posizione	Campioni	Spessore medio (nm)	Deviazione standard (nm)	Valor medio \pm dev. Stand. (nm)	$t_{0 \text{ min}}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	Giallo oro
Alto	BA 25	100	10	100 \pm 10	$T_{10 \text{ min}}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	
Medio	BA 26	110	5		$T_{20 \text{ min}}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	
Basso	BA 27	88	5		$T_{25 \text{ min}}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	

Prova 2	Potenza: 0.30 kW Tempo dep: 25 min	Flusso: 8 sccm			Pressioni (mBar)		Aspetto
Posizione	Campioni	Spessore medio (nm)	Deviazione standard (nm)	Valor medio \pm dev. Stand. (nm)	$t_{0 \text{ min}}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	Giallo rosato
Alto	BA 21	80	5	80 \pm 5	$T_{10 \text{ min}}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	
Medio	BA 22	85	10		$T_{20 \text{ min}}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	
Basso	BA 28	75	10		$T_{25 \text{ min}}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	

Prova 3	Potenza: 0.30 kW Tempo dep: 25 min	Flusso: 20 sccm			Pressioni (mBar)		Aspetto
Posizione	Campioni	Spessore medio (nm)	Deviazione standard (nm)	Valor medio \pm dev. Stand. (nm)	$t_{0 \text{ min}}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	Giallo oro intenso
Alto	BA 23	100	5	100 \pm 15	$t_{10 \text{ min}}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	
Medio	BA 24	120	10		$t_{20 \text{ min}}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	
Basso	PB 14	90	5		$t_{25 \text{ min}}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	

Prova 4	Potenza: 0.30 kW Tempo dep: 25 min	Flusso: 25 sccm			Pressioni (mBar)		Aspetto
Posizione	Campioni	Spessore medio (nm)	Deviazione standard (nm)	Valor medio ± dev. Stand. (nm)	t_{0 min}	3.4 10⁻³	Giallo oro intenso
Alto	PB 11	100	5	105±10	t_{10 min}	3.1 10⁻³	
Medio	PB 13	110	5		t_{20 min}	3.6 10⁻³	
Basso	PB 12	100	10		t_{25 min}	4.0 10⁻³	

Prova 5	Potenza: 0.30 kW Tempo dep: 25 min	Flusso: 30 sccm			Pressioni (mBar)		Aspetto
Posizione	Campioni	Spessore medio (nm)	Deviazione standard (nm)	Valor medio ± dev. Stand. (nm)	t₀	1.6 10⁻²	Giallo rosato
Alto	PB 5	100	10	100±5	t_{10 min}	1.6 10⁻²	
Medio	PB 9	100	5		t_{20 min}	1.6 10⁻²	
Basso	PB 10	95	5		t_{25 min}	1.6 10⁻²	

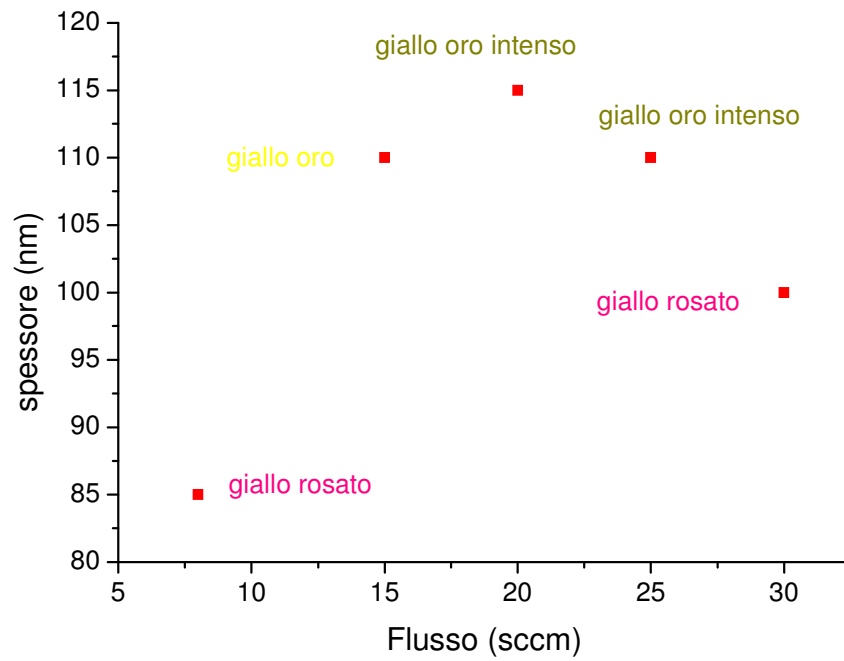


Figura 69: gli spessori relativi ai campioni posizionati a metà altezza del cilindro (posizione media) in funzione dei flussi di argo introdotti in camera.

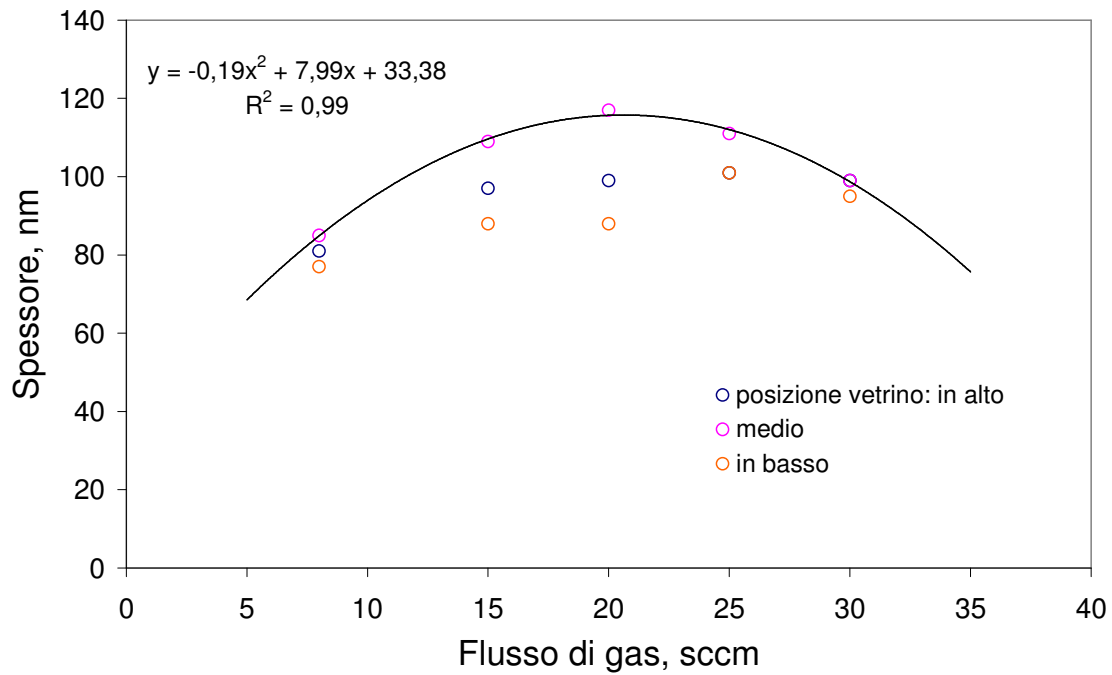


Figura 70: spessore dei film relativi alle tre posizioni sul tamburo in funzione del flusso di argo.

Osservando entrambi i grafici (figure 69 e 70), si comprende come incrementando il flusso di argo aumenti velocità di deposizione e quindi lo spessore dei film; ciò avviene fino a quando la pressione eccessiva non comincia ad interferisce con il processo di deposizione (in quanto diminuisce il cammino libero medio delle particelle) con il risultato che la velocità di deposizione, anziché aumentare, inizia a diminuisce. Per gli stessi motivi, gli spessori dei film depositati con bassi flussi di argo hanno valori molto vicini tra loro in quanto il cammino libero medio delle particelle è grande e raggiungono le tre posizioni con la stessa probabilità. Aumentando la pressione in camera (zona intermedia del grafico in figura 70), invece, la velocità di deposizioni non è più omogenea in quanto, a causa della geometria dell'apparato, la probabilità che una particella si depositi sul tamburo cambia con la posizione: in particolare essa risulta massima sulla zona centrale, mentre è minima alle estremità. Con l'ulteriore incremento di pressione, la frequenza degli urti tra le molecole si traduce in una dispersione degli spessori molto più contenuta attorno al valore medio e si osserva un calo complessivo della velocità di deposizione.

Capitolo 4: deposizione di argento e sue leghe

4.1 Introduzione

La ditta Laurum Spa ha richiesto allo IENI-CNR la valutazione delle prestazioni di alcune leghe a base argento: l'obiettivo è la minimizzazione del processo di tarnishing (imbrunimento) dei depositi, e la conseguente alterazione delle proprietà estetiche della superficie, date da fenomeni di corrosione. Esempi del fenomeno erano stati osservati sui depositi di argento sterling⁹ su pelle, ottenuti presso la ditta di Bassano.

Si sono prese in considerazione:

- una lega binaria dell'argento, menzionata in letteratura, tale da offrire, in teoria, il massimo effetto di resistenza alla tarnishing;
- due leghe ternarie;
- una lega multicomponente.

Sia le leghe ternarie che la lega multicomponente sono delle varianti composizionali della lega binaria.

In particolare l'imbrunimento dell'argento è comunemente ritenuto essere dovuto alla solforazione che questo metallo tende a subire soprattutto in ambienti cittadini o comunque inquinati. Si è quindi voluto confrontare in maniera qualitativa la resistenza al tarnishing delle leghe sopra citate, dell'argento puro (999.9), e della lega sterling.

A questo scopo, si sono di depositare i film di diversa composizione su vetro soda lime tramite lo sputter coater dello IENI-CNR, quindi, successivamente, i campioni di laboratorio sono stati esposti ai vapori di soluzioni sovrassature di solfuri.

4.2 I Target

I target delle leghe anti tarnishing (figura 72) sono state prodotte presso la sede dello IENI di Lecco, laminando dei cilindri della lega prodotta con un microfonditrice VCM III (figura 71) in condizioni di sottovuoto ed in flusso di azoto.

In questo strumento l'energia trasmessa per induzione a



Figura 71: foto della microfonditrice.

⁹ Argento Sterling ha composizione Ag 92,5% Cu 7,5% ed è la lega di a orafu argentiero.

bassa frequenza, favorisce il rimescolamento del metallo e velocizza il tempo di fusione di tutte le leghe preziose, anche le più complesse.

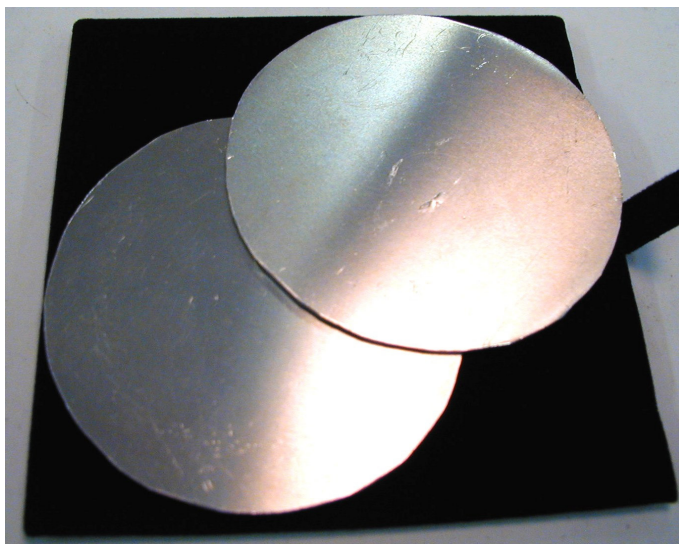


Figura 72: i target in lega di argento.

4.3 Curve di crescita.

Come per l'oro, si costruiscono delle curve spessore (in nanometri) depositati nell'unità di tempo (un minuto) in funzione della corrente nominale visualizzata dallo strumento (mA). Come esempio si riportano le rette relative all'argento sterling (figura 73).

Target: Argento Sterling Old Target		
tempo di deposizione 16 min		
Pressione 5×10^{-3} mbar		
Corrente imposta (mA)	Media (nm)	Deviazione standard (nm)
10	110	5
15	140	5
25	255	5
35	310	10

Target: Argento Sterling New Target prima serie tempo di deposizione 16 min Pressione 5×10^{-3} mbar		
Corrente impostata (mA)	Media (nm)	Deviazione standard (nm)
10	90	5
15	135	10
25	250	5
30	305	5

Target: Argento Sterling New Target seconda serie tempo di deposizione 16 min Pressione 5×10^{-3} mbar		
Corrente impostata (mA)	Media (nm)	Deviazione standard (nm)
10	110	5
15	150	5
25	245	10
35	300	5

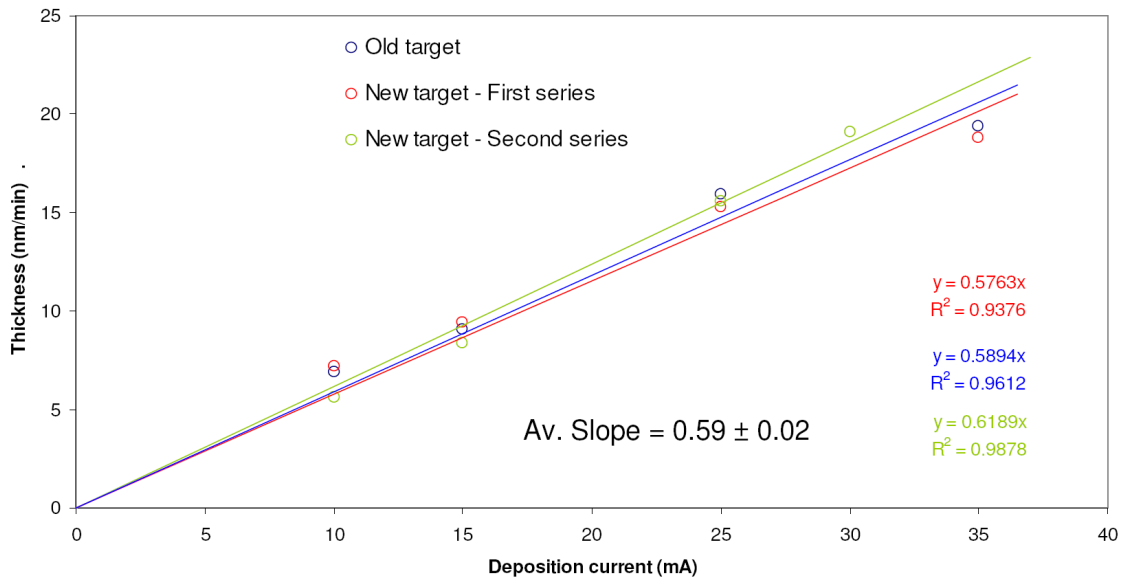


Figura 73: spessore in funzione della corrente per un target di argento sterling eroso sulla faccia già consumata (old target) e su quella mai usata (new target).

Come già detto nel capitolo 2.2, la lega sterling lascia supporre che lo stesso materiale fornisca risultati sufficientemente riproducibili, indipendentemente dal lasso di tempo trascorso tra utilizzazioni dello stesso target: lo spessore depositato (totale e per unità di tempo) sembra non risentire del consumo del target.

4.4 Prove di tarnishing

Sono stati depositati film di diverse leghe di argento su vetro soda lime tramite processo di PVD Magnetron Sputtering (modello dello strumento: EMITECH K575X Turbo Sputter Coater) con lo scopo di verificarne successivamente la resistenza all'imbrunimento (tarnishing) in seguito all'esposizione ad atmosfera solforante.

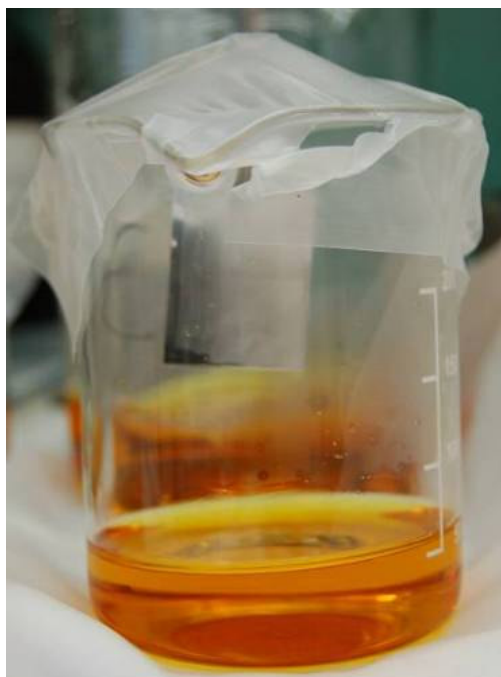


Figura 74: un campione esposto all'atmosfera solforante.

In particolare, la soluzione consisteva in una soluzione sovrassatura in solfuri è stata preparata sciogliendo 56 g di $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 7 g di S in 600 mL di H_2O sotto agitazione e riscaldamento a 70 °C.

La deposizione, invece, è avvenuta in atmosfera inerte di Argo a pressione di 5×10^{-3} mBar, mantenendo una corrente del plasma di 30 ± 5 mA per 12 minuti in modo da avere spessori depositati dai 150 nm ai 250 nm.

Gli spigoli dei campioni sono stati ricoperti con smalto per unghie comune per proteggere i film da fenomeni di corrosione accelerati dai difetti presenti sui bordi.

I campioni sono stati sospesi accoppiati tramite un presa a coccodrillo e sospesi tramite un apposito sostegno all'interno di un bicchiere, sigillato con parafilm, contenete la soluzione solforante (figura 74).

Sono preparati tre campioni per ogni lega di argento in modo da poterli esporre ad atmosfera di solfuri per tre differenti tempi: 30 minuti, 1 ora e 3 ore (figura 75).

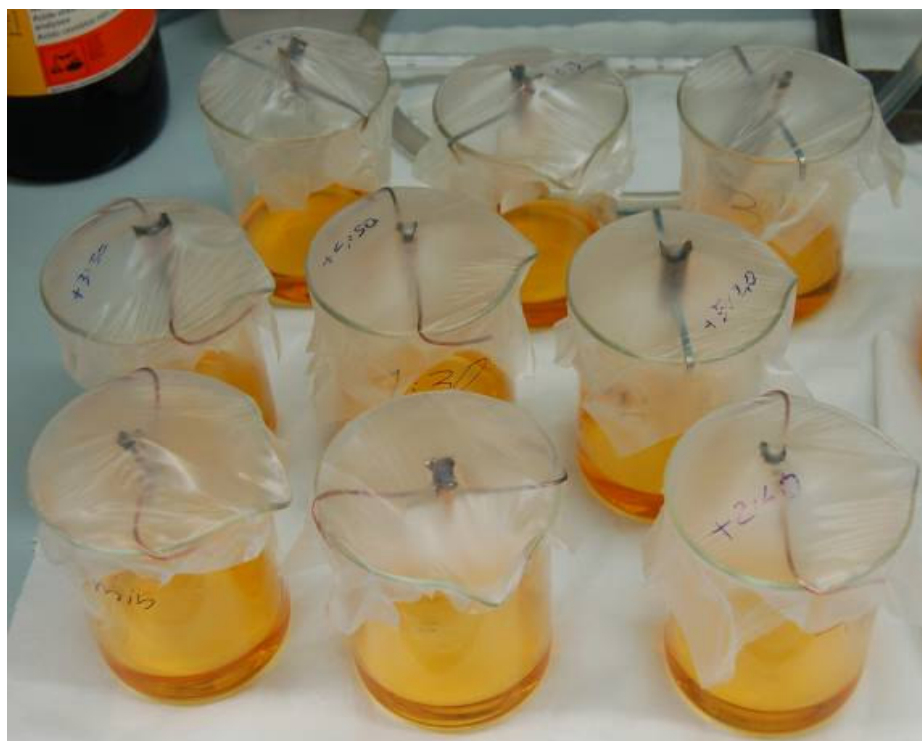


Figura 75: tutte le prove di tarnishing eseguite.

Composizione dei target:

Argento Sterling: Ag 92,5%; Cu 7,5%

Lega binaria: secretata

Ag 1000: Ag 999.9

Lega ternaria 1: secretata

Lega ternaria 2: secretata

Lega multicomponente: secretata

I diversi campioni sono stati confrontati tra loro e, in modo approssimato, si è cercato di ordinarli rispetto la resistenza al tarnishing, ovvero al loro aspetto dopo l'esposizione ai vapori di solfuri.

Tabella riguardante esposizione ad atmosfera solforante di 30 minuti.






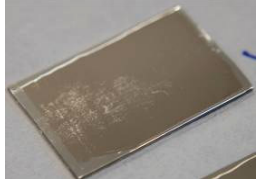
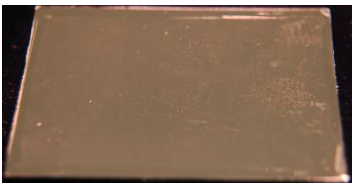

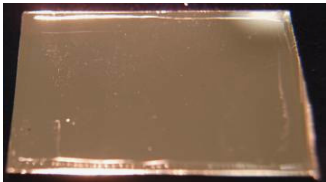



Classifica (da migliore a peggiore resistenza al tarnishing)	Tipo di lega	Foto prima del tarnishing	Foto in seguito al tarnishing
1	Lega ternaria 1		
1	Lega binaria		
2	Sterling		
2	Ag 1000		
2	Lega ternaria 2		
3	Lega multicomponente		

Tabella riguardante esposizione ad atmosfera solforante di 1 ora e 30 minuti.


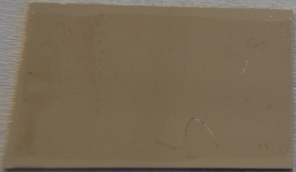
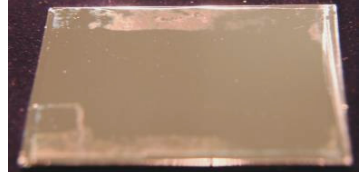









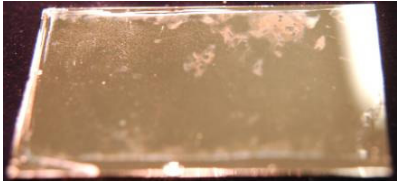

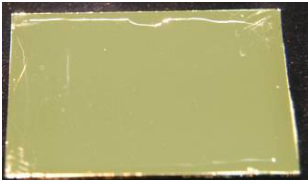







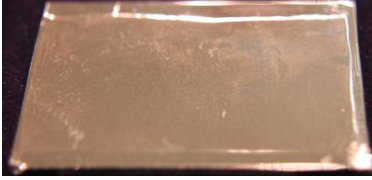


Classifica (da migliore a peggiore resistenza al tarnishing)	Tipo di lega	Foto prima del tarnishing	Foto in seguito al tarnishing
1	Lega multicomponente		
1	Lega binaria		
2	Lega ternaria 1		
3	lega ternaria 2		
3	Ag 1000		
4	Sterling		

Tabella riguardante esposizione ad atmosfera solforante di 1 ora e 30 minuti.

Classifica (da migliore a peggiore resistenza al tarnishing)	Tipo di lega	Foto prima del tarnishing	Foto in seguito al tarnishing
1	Lega binaria		
2	Lega multicomponente		
3	Lega ternaria 2		
3	Lega ternaria 1		
4	Sterling		
5	Ag 1000		

Resistenza migliore al tarnishing				Resistenza peggiore al tarnishing	
<u>30 min</u>	Lega binaria, Lega ternaria 1		Sterling	Ag 1000, Lega ternaria 2	Lega multicomponente
<u>90 min</u>	Lega multicomponente, Lega binaria		Lega ternaria 1	Ag 1000, Lega ternaria 2	Sterling
<u>180 min</u>	Lega binaria	Lega multicomponente	Lega ternaria 1, Lega ternaria 2		Sterling Ag1000

Di seguito vengono riportate alcune immagini raccolte al microscopio ottico e al microscopio elettronico (SEM) dei diversi depositi esposti a solforazione (figure 76, 77, 78, 79, 80, 81): è possibile notare il loro differente stati di imbrunimento superficiale. Inoltre un'analisi EDS eseguita su una delle macchie rivela, come ci si aspettava, la presenza del solfuro di argento (figura 82).

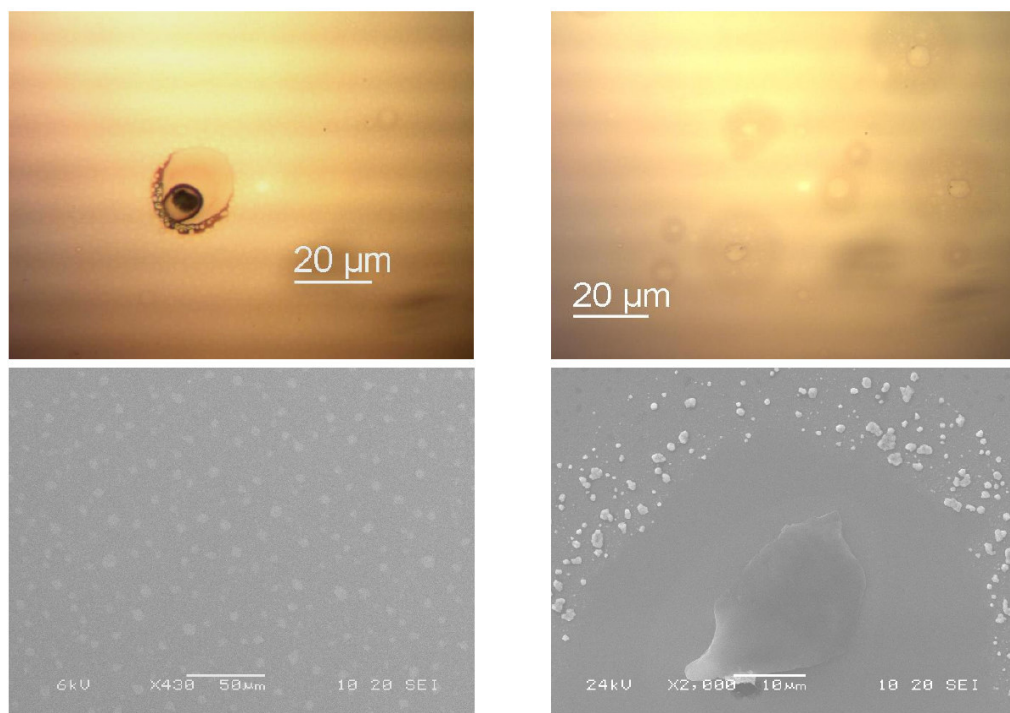


Figura 76: foto al microscopio ottico (sopra), micrografie (sotto) di un deposito di Lega binaria dopo esposizione di 30 min ai vapori di solfuri.

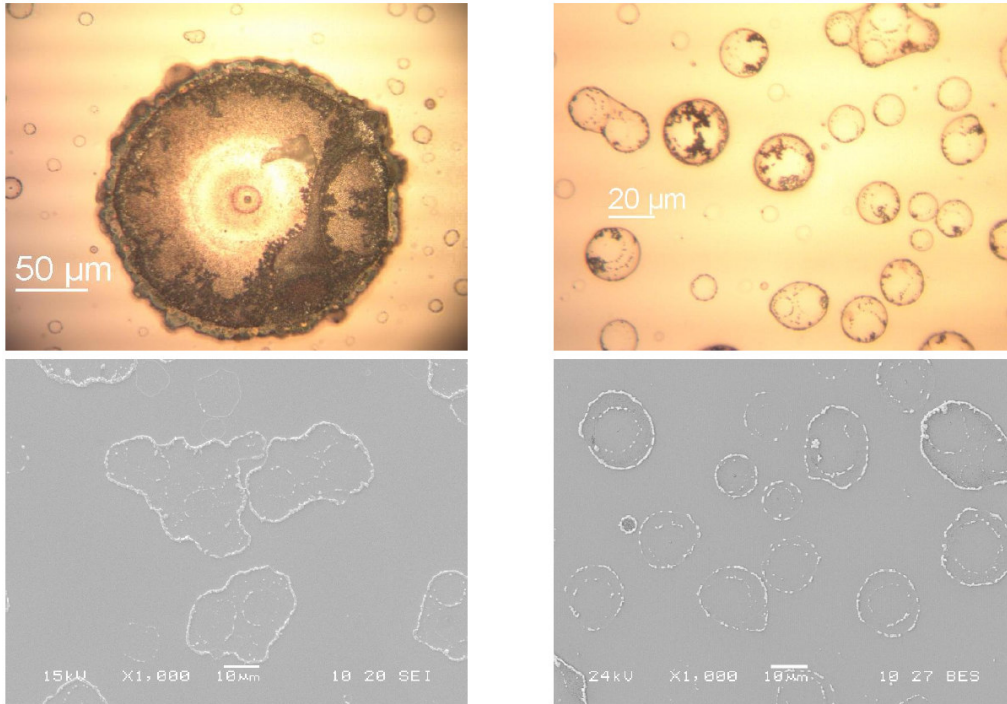


Figura 77: foto al microscopio ottica (sopra), micrografie (sotto) di un deposito di Lega multicomponente dopo esposizione di 30 min ai vapori di solfuri.

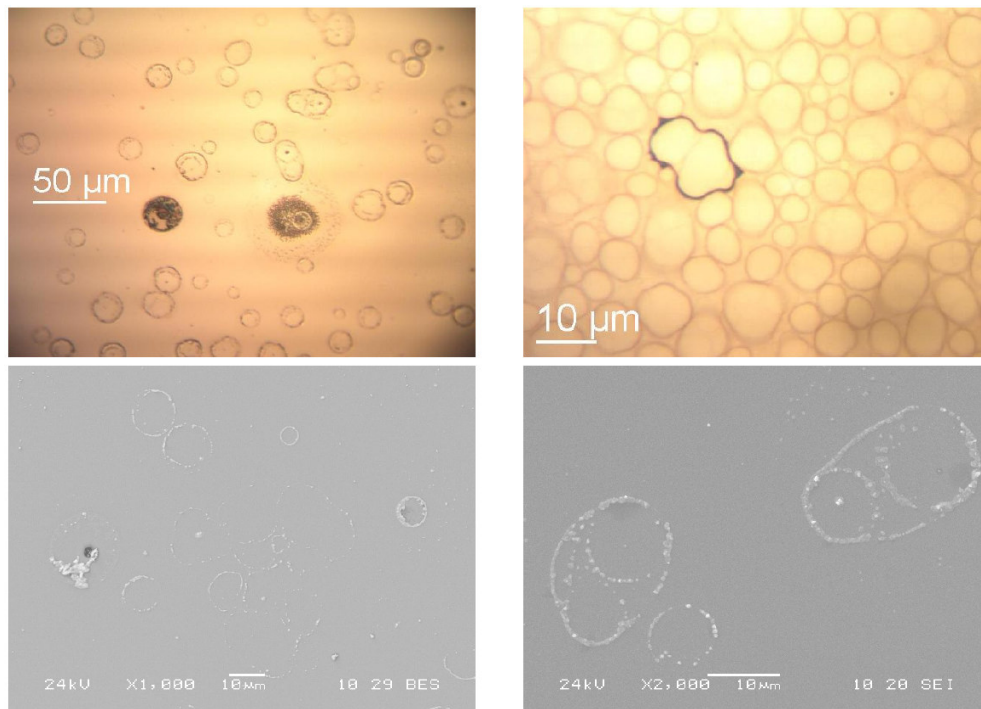


Figura 78: foto al microscopio ottica (sopra), micrografie (sotto) di un deposito di Lega multicomponente dopo esposizione di 90 min ai vapori di solfuri.

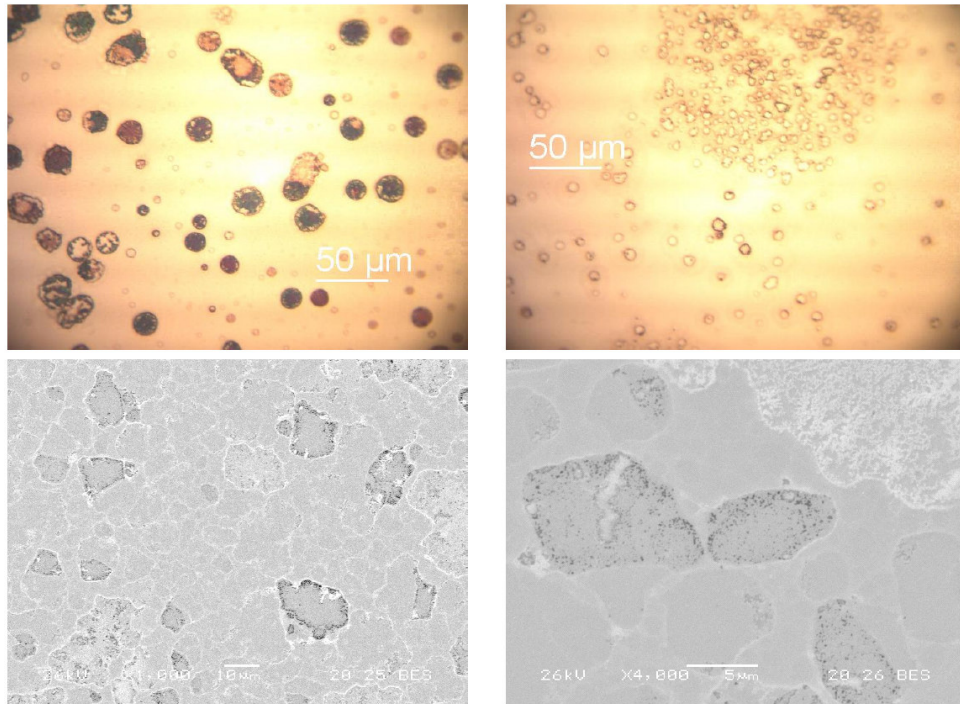


Figura 79: foto al microscopio ottica (sopra), micrografie (sotto) di un deposito di Sterling dopo esposizione di 90 min ai vapori di solfuri.

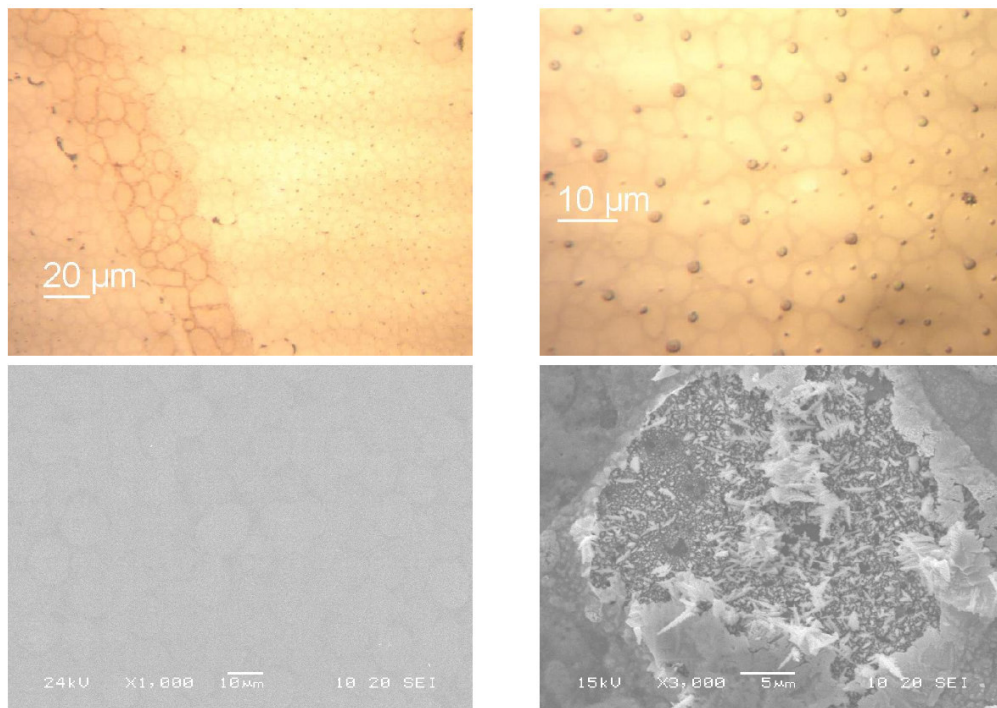


Figura 80: foto al microscopio ottica (sopra), micrografie (sotto) di un deposito di Lega binaria dopo esposizione di 180 min ai vapori di solfuri.

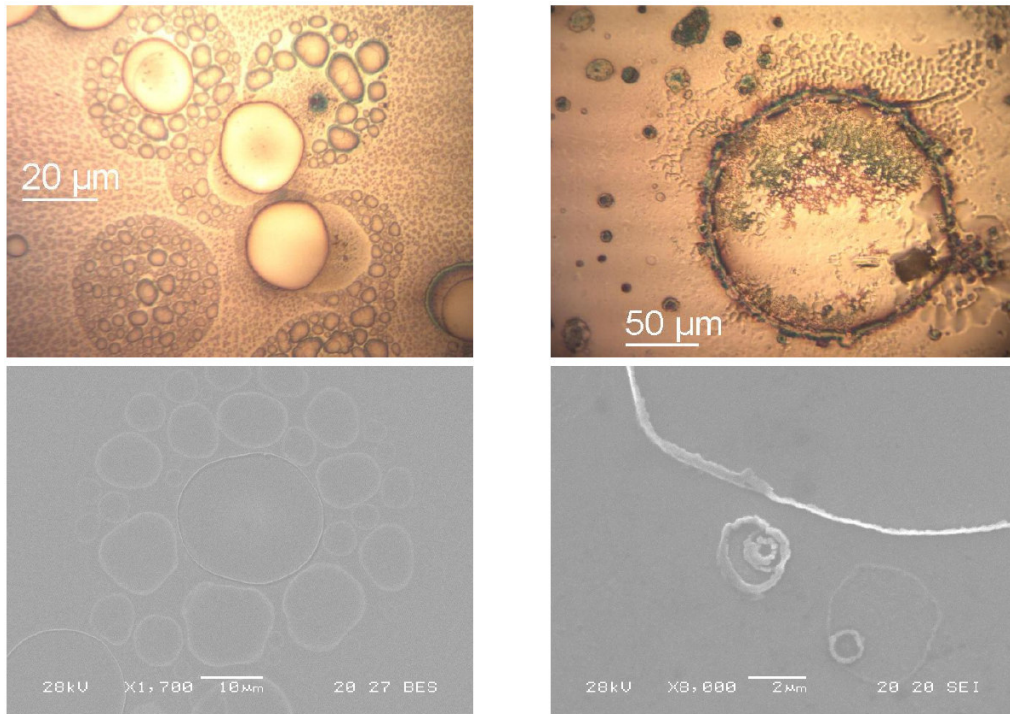


Figura 81: foto al microscopio ottica (sopra), micrografie (sotto) di un deposito di Argento 1000 dopo esposizione di 180 min ai vapori di solfuri.

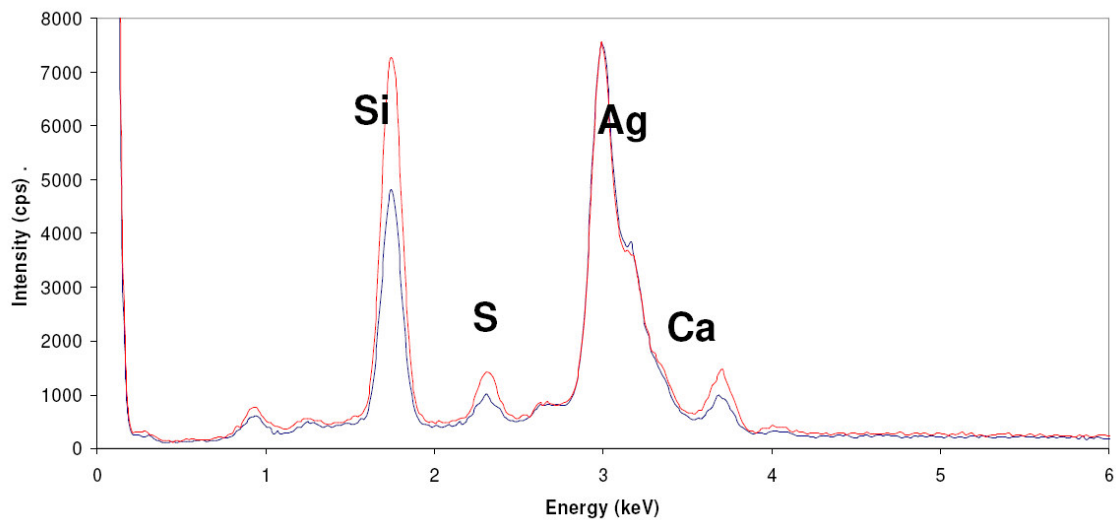


Figura 82: spettro EDS di un deposito di Lega ternaria 1 dopo esposizione di 180 min ai vapori di solfuri.

Capitolo 5: conclusioni e prospettive

La deposizione via “PVD Magnetron Sputtering” è una tecnica molto versatile che permette di avere prodotti ad alto valore aggiunto in virtù degli ottimi risultati cromatici ed estetici ottenibili, di norma superiori a quelli ottenuti con i metodi tradizionali.

Si presentano, quindi, interessanti prospettive nel campo dell’industria orafa, dell’alta moda e del design in genere, per la produzione, ad esempio, di nuovi prodotti che impieghino esigue quantità di materiale prezioso e che, come substrati, utilizzino materiali naturali relativamente economici quali pelli, ceramiche o conchiglie.

Il basso impatto ambientale che tale tecnica comporta (non avendo, di fatto, sottoprodotti o scorie di lavorazione e non utilizzando materiali o liquidi tossici) la promuove come valida alternativa alla deposizione galvanica che, proprio dal punto di vista ambientale, comporta non poche difficoltà di applicazione.

Il lavoro riportato in questa tesi, ha riguardato in una prima fase la caratterizzazione tramite le tecniche XRF, SEM, EDS e AFM dei film sottili depositati dalla azienda che si è occupata di costruire e collaudare un impianto industriale dedicato e successivamente installato presso la ditta Laurum Srl.

In un secondo momento, invece, la ricerca è stata indirizzata all’ottimizzazione in prima persona delle caratteristiche estetiche e dell’adesione dei film sottili d’oro depositati su pelle, che costituiscono il prodotto denominato “Oro Pelle” che ora è possibile trovare in commercio.

Per tale scopo si è lavorato, oltre che con l’impianto industriale, con un piccolo apparato “PVD Magnetron Sputtering” con cui si è potuti prender più facilmente confidenza con la tecnica, studiarne il processo di deposizione ed i relativi film prodotti.

Avvalendosi sempre di questo strumento, si è potuto verificare, tramite apposite prove di solforazione, la resistenza al tarnishing di film sottili di diverse leghe di argento per poter individuare quelle più adatte ad essere impiegate per un’eventuale deposizione su pelle.

Ulteriori studi potrebbero avere il compito di appurare quale sia il meccanismo (o il concorso di meccanismi) per raggiungere una ancor migliore adesione del film metallico al supporto: “mechanical interlocking”, diffusione del metallo nel substrato, creazione di un’interfase ad affinità intermedia per metallo e substrato.

Verosimilmente le qualità e produttività potrebbero essere ulteriormente migliorate andando a modificare il processo di deposizione, per esempio ricorrendo all’ausilio di cannoni ionici, in

grado di promuovere la crescita di film più compatti, dalle migliori proprietà meccaniche e di adesione.